

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Natasha Ariane Diniz Yamamoto

**Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas  
Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**

CURITIBA

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Natasha Ariane Diniz Yamamoto

# **Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação  
em Física do Setor de Ciências Exatas da  
Universidade Federal do Paraná, como  
requisito parcial para a obtenção do grau de  
Doutora em Física.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucimara Stolz  
Roman.

CURITIBA

2014

---

Y16c

Yamamoto, Natasha Ariane Diniz

Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume / Natasha Ariane Diniz Yamamoto. – Curitiba, 2014.

132f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2014.

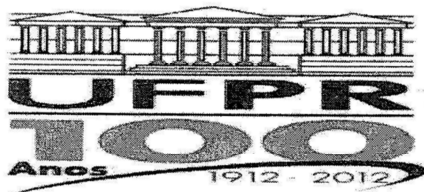
Orientador: Lucimara Stolz Roman .

Bibliografia: p. 126-127.

1. Células solares. 2. Polímeros. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Título.

CDD: 621.31244

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

## PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado da aluna NATASHA ARIANE DINIZ YAMAMOTO, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: *“Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume”*.

Curitiba, 21 de julho de 2014.

### Banca Examinadora

Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman  
(UFPR)

Prof. Dr. Marcos Gomes Eleutério da Luz  
(UFPR)

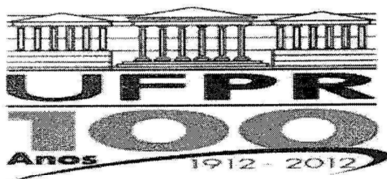
Profa. Dra. Ana Claudia Arias  
(Universidade da Califórnia-EUA)

Dr. Felipe José Pavinatto  
(IF São Carlos – USP)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava  
(UTFPR – Londrina/PR)

### Assinatura





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

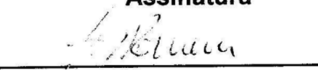

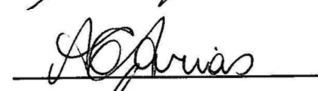
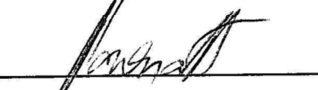
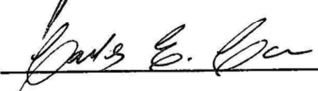
## DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

**Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas  
Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume.**

**ALUNA**

**NATASHA ARIANE DINIZ YAMAMOTO**

Em sessão pública iniciada às treze horas e trinta minutos do dia 21 de julho de 2014, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu aprovar a candidata com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Marcos Gomes Eleutério da Luz (UFPR)		<u>A</u>
Profa. Dra. Ana Claudia Arias (Universidade da Califórnia-EUA)		<u>A</u>
Dr. Felipe José Pavinatto (IF São Carlos – USP)		<u>A</u>
Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava (UTFPR – Londrina/PR)		<u>A</u>

*Para Kojiro, nosso pequeno guerreiro.*

## Agradecimentos

A realização deste trabalho foi possível devido a contribuição de várias pessoas envolvidas nas diversas etapas deste estudo, seja no auxílio em experimentos, discussões de resultados, sugestões para melhoria deste documento e principalmente apoio e incentivo durante estes quatro anos.

Agradeço a minha família, Terezinha, Yuji, Rubia, Kojiro, Kleber, *Obatian* e tias Eiko e Geralda, por todo o amor, carinho e apoio incondicionais sempre presentes em todas as etapas da minha vida. Muito obrigada por acreditarem nos meus sonhos e por participarem da realização de cada um deles.

Agradeço à professora Lucimara Stolz Roman pela orientação, dedicação, paciência e confiança durante toda a minha formação acadêmica e por ser um grande exemplo de seriedade, ética e perseverança. Agradeço pela amizade, carinho e pelas incríveis oportunidades proporcionadas desde a iniciação científica.

Aos amigos do Laboratório de Dispositivos NanoEstruturados (DiNE), Andreia, Cleber, Luiz, Marcelo, Nicholas, Lucas, Liziane, Luana, Maiara, Marcos, Henrique e Osvaldo, por além de compartilharem comigo seu conhecimento e experiência, tornarem o DiNE um ambiente de trabalho tão divertido e prazeroso.

Agradeço à professora Ana Cláudia Arias, pelo constante incentivo à minha carreira, pela co-orientação e aprendizado durante o estágio de doutoramento em Berkeley. Agradeço também aos membros do *Flexible Electronic Devices and Systems Laboratory*, Adrien, Abhinav, Aminy, Claire, Felipe, Joe, Mahsa, Terry e Yasser, pelo auxílio nos experimentos e discussões.

Aos professores Sérgio D’Almeida Sanchez, Marlus Koehler, Marcela Mohallem Oliveira, Andreia Gerniski Macedo, Marcos Gomes Eleutério da Luz, Carlos Eduardo Cava, Ana Cláudia Arias e Felipe José Pavinatto pela disposição e comprometimento em participar das bancas de qualificação e de defesa. Muito obrigada pelas valiosas correções e discussões que contribuíram significativamente para melhoria deste trabalho.

Ao professor Aldo Zarbin e todos os membros do Grupo de Química de Materiais pela disponibilidade de equipamentos e auxílio em experimentos.

Ao doutor Rogério Valaski e ao professor Marco Cremona pela colaboração em diversos trabalhos.

À professora Leni Akcelrud e à doutora Isabel Grova pela síntese dos copolímeros estudados neste trabalho.

À Leila Navarro.

Aos professores e alunos do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná.

À CAPES, CAPES-PDSE, CNPq e ao INEO pelo suporte financeiro.

## Resumo

Neste trabalho, dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados na combinação de materiais doadores e aceptores de elétrons são apresentados em duas estruturas distintas conhecidas como heterojunção em bicamada e heterojunção de volume.

Os dispositivos em bicamada foram caracterizados tendo como camada fotossensível quatro copolímeros baseados em unidades de fluoreno e tiofeno. O primeiro dispositivo apresentado é composto pela bicamada do polímero comercial F8T2 com o fulereno C<sub>60</sub>. Nos dispositivos de F8T2, foi investigado o efeito de diferentes espessuras da camada polimérica no desempenho dos dispositivos e foi possível estimar valores de mobilidade de portadores de cargas efetiva para cada espessura, sendo que o valor mais alto foi encontrado para a espessura igual a 30 nm. Com essa mesma estrutura em bicamada foi possível a fabricação e caracterização de dispositivos em substratos flexíveis. Os outros três materiais estudados em heterojunção bicamada são polímeros compostos por unidades de fluoreno e tiofeno, nos quais a quantidade de tiofenos é sistematicamente variada: LaPPS 23 (fluoreno-tiofeno), LaPPS 43 (fluoreno-bitiofeno) e LaPPS 45 (fluoreno-tertiofeno). Quando não são submetidos a tratamento térmico, a camada fotossensível composta pelo material com maior quantidade de tiofenos (LaPPS 45) apresentou maior eficiência de conversão de potência. No entanto, quando os filmes são submetidos a tratamento térmico, o melhor desempenho foi encontrado para o LaPPS 43 (200 °C) devido a um aumento considerável na mobilidade de buracos neste material.

Dispositivos em heterojunção de volume baseados na mistura do F8T2 com o fulereno PCBM foram testados com diferentes temperaturas de tratamento térmico da camada fotossensível. Observou-se a melhoria do desempenho dos dispositivos com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Nanopartículas baseadas na mistura de polímero-polímero e polímero-fulereno foram sintetizadas em meio aquoso pelo método da miniemulsão. Dispositivos fotovoltaicos foram testados com filmes depositados por centrifugação e por *doctor blade*. As propriedades de transporte elétrico nestas nanopartículas foram descritas por um modelo fenomenológico que relaciona a morfologia intrínseca dos filmes às respostas fotovoltaicas.

## Abstract

In this work, we present organic photovoltaic devices based on the combination of an electron donor and an acceptor material in two distinct structures known as bilayer heterojunction and bulk heterojunction.

The bilayer devices have been characterized based on four copolymers composed of fluorene and thiophene units. First, it is presented the bilayer device based on the commercial polymer F8T2 with the fullerene C<sub>60</sub>. In these F8T2 devices, the effect on the device performance of different polymer layer thickness was investigated, and it was possible to estimate the effective charge carrier mobility for each thickness, whereas the highest value was found for the polymer thickness of 30 nm. In the same bilayer structure, it was possible to manufacture and characterize devices made on flexible substrates. The other three materials tested in the bilayer heterojunction are polymers composed of fluorene and thiophene units in which the amount of thiophene units is systematically varied: Lapps 23 (fluorene-thiophene), Lapps 43 (fluorene-bithiophene), and Lapps 45 (fluorene-terthiophene). Among them, the highest power conversion efficiency for the as cast device was found for the one with the highest amount of thiophene units (Lapps 45). However, for annealed devices, the best performance was found for LaPPS 43 (200 °C) due to the remarkable increase in the hole mobility value for this material.

Bulk heterojunction devices based on the blend of F8T2 with the fullerene PCBM were tested at different annealing temperatures of the blend layer. It was found that device efficiency improves with the increase in the annealing temperature.

Nanoparticles based on polymer-polymer and polymer-fullerene blends have been synthesized in aqueous medium by the miniemulsion method. Photovoltaic devices have been tested whereas the nanoparticle films were deposited by spin coating and by doctor blade coating. The electrical transport properties of the nanoparticle films are fully described by a phenomenological model that relates intrinsic film morphology to the photovoltaic response.

## Apresentação

A necessidade de se obter fontes renováveis e não poluentes de energia, bem como a necessidade de se desenvolver métodos mais simples e mais baratos de produção de tais fontes, estão entre os mais importantes objetos de pesquisa dos dias atuais. Dentre as alternativas que visam atender estas necessidades, dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em polímeros conjugados têm apresentado resultados promissores. Dispositivos fotovoltaicos têm como objetivo converter luz em eletricidade e os materiais orgânicos oferecem a possibilidade de se produzir células solares em grandes áreas ativas, leves, com custos menores e metodologia simples de produção.

Apesar das vantagens que as células solares orgânicas oferecem em relação as tradicionais, a sua utilização é limitada pelos baixos valores de eficiência de conversão de energia quando comparadas com os dispositivos baseados em materiais inorgânicos. Recentemente, as células solares orgânicas atingiram eficiências de conversão de energia de aproximadamente 12%<sup>1</sup>. Em contrapartida, as células inorgânicas baseadas em silício apresentam eficiências em torno de 25%<sup>2</sup>.

Dispositivos fotovoltaicos construídos com apenas um material fotossensível não apresentam bons resultados de eficiência devido à baixa taxa de criação e dissociação das cargas. Como alternativa para superar esse problema, foram desenvolvidos dispositivos baseados no conceito de heterojunção, nos quais dois materiais com diferentes propriedades elétricas são combinados em estrutura bicamada ou em uma mistura. Essas estruturas são conhecidas como heterojunção em bicamada e heterojunção de volume.

Neste trabalho, as propriedades ópticas e elétricas de vários polímeros foram investigadas em dispositivos de heterojunção em bicamada e de volume. Esse estudo foi desenvolvido no período de agosto de 2010 à junho de 2014 no Laboratório de Dispositivos Nano-estruturados (DiNE) localizado na Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Física, sob a orientação da profª. Drª. Lucimara Stolz Roman. A bolsa de estudos foi subsidiada pela CAPES (Coordenação de

---

<sup>1</sup> <http://www.heliatek.com>.

<sup>2</sup> <http://www.nrel.gov/ncpv>.

Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). Durante o período de setembro de 2012 à agosto de 2013, foi realizado um estágio de doutoramento no Departamento de Engenharia Elétrica e Ciências Computacionais da Universidade da Califórnia, campus Berkeley, sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Ana Cláudia Arias. A bolsa de estudos foi subsidiada pelo Programa Institucional de Bolsas de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE – CAPES) (Processo BEX: 1564/12-9). Parte dos resultados reportados nesta tese foi obtida durante esse estágio.

Esta tese está organizada em cinco capítulos, sendo que suas respectivas referências bibliográficas encontram-se ao final de cada um deles.

No capítulo 1 será apresentada uma introdução geral sobre polímeros conjugados e seu uso em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Também serão descritos os princípios de funcionamento e os parâmetros utilizados para a caracterização e comparação de dispositivos baseados em diferentes materiais e estruturas.

O capítulo 2 apresentará dispositivos do tipo heterojunção de polímeros em bicamada com um fulereno conhecido como C<sub>60</sub>. Foram estudados quatro diferentes polímeros e o efeito de suas propriedades ópticas, elétricas e morfológicas sobre o desempenho dos dispositivos.

No capítulo 3 será apresentada a heterojunção de volume baseada na mistura de um dos polímeros apresentados no capítulo 2 com um fulereno derivado do C<sub>60</sub>. Foi analisado como o tratamento térmico da camada fotossensível influencia a morfologia e a eficiência de conversão dos dispositivos.

O capítulo 4 apresentará uma técnica de nanoestruturação de polímeros e fulerenos em meio aquoso. Essas nanopartículas foram empregadas como camada fotossensível de dispositivos fotovoltaicos e dois métodos de deposição serão explorados.

O capítulo 5 trará considerações finais e sugestões para trabalhos futuros relacionados com as estruturas apresentadas nos capítulos anteriores.



# SUMÁRIO

Agradecimentos .....	7
Resumo .....	9
Abstract .....	10
Apresentação .....	11
Lista de Figuras .....	15
Lista de Tabelas .....	21
Capítulo 1 – Introdução.....	22
1.1 Radiação Solar .....	22
1.2 Polímeros Conjugados.....	23
1.3 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos .....	29
Princípio de Operação.....	29
1.4 Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos .....	33
Densidade de Corrente de Curto Circuito ( $J_{sc}$ ).....	33
Eficiência Quântica Externa (IPCE).....	34
Tensão de Circuito Aberto ( $V_{oc}$ ) .....	35
Curvas características ( $J-V$ ) .....	36
Fator de preenchimento (FF) e Eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ).....	38
Diagrama de Circuito Equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico.....	40
Corrente Limitada por Carga Espacial .....	43
Origem física da Tensão de Circuito Aberto.....	47
1.5 Células solares orgânicas em heterojunção de materiais doador e aceitador de elétrons.....	48
Heterojunção em bicamada.....	49
Heterojunção de Volume.....	52
Capítulo 2 - Dispositivos Fotovoltaicos em Estrutura Heterojunção em Bicamada.....	59
2.1 Procedimentos Experimentais.....	59

2.2 Dispositivos bicamada F8T2\C <sub>60</sub> .....	61
2.3 Dispositivos em bicamada com C <sub>60</sub> em substrato flexível .....	68
2.4 Dispositivos em bicamada com LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45\C <sub>60</sub> .....	73
Efeito de tratamento térmico nas propriedades dos materiais .....	77
Conclusões .....	85
Referências .....	87
<b>Capítulo 3 - Dispositivos Fotovoltaicos em Estrutura Heterojunção de Volume.....</b>	<b>89</b>
3.1 Procedimentos Experimentais .....	89
Conclusões .....	93
Referências .....	94
<b>Capítulo 4 - Nanopartículas de polímeros dispersas em meio aquoso .....</b>	<b>95</b>
4.1 Nanoestruturação de polímeros e fulerenos .....	95
4.2 Síntese das nanopartículas de polímeros .....	96
Materiais utilizados na síntese de nanopartículas .....	100
4.3 Nanopartículas do tipo polímero-polímero .....	102
Caracterização dos filmes de nanopartículas de PFB:F8BT .....	103
Caracterização dos filmes de nanopartículas de F8T2:CNPPV .....	106
Dispositivos fotovoltaicos baseados em nanopartículas de F8T2:CNPPV .....	108
4.4 Nanopartículas do tipo polímero-fulereno .....	109
Caracterização dos filmes de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA .....	110
Dispositivos fotovoltaicos baseados em nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA ....	112
4.5 Dispositivos fotovoltaicos flexíveis baseados em nanopartículas .....	113
Deposição de filmes por <i>doctor blade</i> .....	113
4.6 Modelo teórico para curvas características <i>J-V</i> na ausência de luz .....	118
Conclusões .....	126
Referências .....	127
<b>Capítulo 5 – Considerações finais e trabalhos futuros .....</b>	<b>129</b>
<b>Apêndice A – Lista de publicações .....</b>	<b>131</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1</b> - (a) Definição de AM 0, AM 1 e AM 1.5 e (b) espectro de radiação AM 0 e AM 1.5. Figuras extraídas e adaptadas de <a href="http://www.eternalsun.com">www.eternalsun.com</a> e <a href="http://www.pvlighthouse.com.au">www.pvlighthouse.com.au</a> , respectivamente. ....	23
<b>Figura 1.2</b> – Exemplos de polímeros conjugados: (a) poliacetileno, (b) politiofeno e (c) poli(p-fenileno vinileno). Figura extraída da ref. [8].....	24
<b>Figura 1.3</b> – Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos $sp^2$ se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação $\sigma$ e os dois orbitais pz formam a ligação $\pi$ . Figura extraída da ref.[9].....	25
<b>Figura 1.4</b> – Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono. Figura extraída da ref. [9].....	25
<b>Figura 1.5</b> – Diagrama da densidade de estados para um semiconductor orgânico. Figura adaptada da ref. [11].....	26
<b>Figura 1.6</b> – Diagrama de transporte de elétrons por hopping para um sólido desordenado... 28	
<b>Figura 1.7</b> – Estrutura sanduíche de um dispositivo fotovoltaico composto por um polímero conjugado como camada fotossensível. ....	29
<b>Figura 1.8</b> – Espectro de radiação solar AM 1.5. A área destacada em cinza corresponde ao fluxo de fótons absorvidos pelo polímero P3HT e a área rachurada, a um material hipotético com espectro de absorção mais amplo. Figura adaptada da ref. [18].....	31
<b>Figura 1.9</b> – Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob incidência de luz, um elétron (e-) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco (h+) no nível HOMO, criando o éxciton. Elétrons são coletados pelo cátodo e buracos, pelo ânodo. Na figura, $\Phi_1$ e $\Phi_2$ são as funções trabalho do ânodo e do cátodo, $\chi$ é a eletroafinidade, $I_p$ é o potencial de ionização e $E_g$ é a energia de banda proibida [23]. ....	32
<b>Figura 1.10</b> – (a) Níveis de energia para um dispositivo monocamada e (b) para um dispositivo baseados em interfaces doador/aceitador. ....	33
<b>Figura 1.11</b> – Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico na estrutura ITO/polímero/Al: (a) na ausência de iluminação há o alinhamento dos potenciais eletroquímicos e (b) sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de built in. Na figura, n.v. significa nível de vácuo. ....	35
<b>Figura 1.12</b> – Curva característica típica J-V para um dispositivo fotovoltaico ideal no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros $V_{oc}$ , $J_{sc}$ e FF (Q = quadrante). ....	37

<b>Figura 1.13</b> – Diagrama de bandas simplificado para um dispositivo onde os eletrodos são o ITO e alumínio e a camada ativa é composta por um polímero semiconductor. Em (a) tem-se os materiais antes do contato, (b) em tensão reversa aplicada, diodo retificador, (c) tensão direta aplicada igual ao potencial de built-in, (d) com o aumento da polarização, surge a corrente elétrica em tensão direta. Na figura, $\Phi_1$ e $\Phi_2$ são as funções trabalho do ânodo e do cátodo, $\chi$ é a eletroafinidade, $I_p$ é o potencial de ionização e $E_g$ é a energia de banda proibida. ....	37
<b>Figura 1.14</b> – Representação de uma curva J-V em que o dispositivo apresenta uma relação linear de J em função de V, resultando no valor de FF igual a 25% [8]. ....	40
<b>Figura 1.15</b> – Diagrama de circuito equivalente (DCE) para uma célula solar. Figura adaptada da ref. [26]. ....	41
<b>Figura 1.16</b> – Curva I-V ideal e real ilustrando os efeitos da resistência em série $R_s$ e da resistência de shunt $R_{sh}$ . Figura adaptada da ref. [27]. ....	42
<b>Figura 1.17</b> – Curvas características I-V simuladas para (a) vários valores de $R_s$ com $R_{sh}$ constante igual a 10.000 $\Omega$ e (b) vários valores de $R_{sh}$ com $R_s$ constante igual a 50 $\Omega$ [28]. ....	43
<b>Figura 1.18</b> – Representação esquemática de uma curva característica J-V em escala log-log: (1) regime ôhmico, (2) Lei de Mott-Gurney na presença de armadilhas rasas, (3) limite de preenchimento de armadilhas e (4) Lei de Mott-Gurney na ausência de armadilhas. Figura adaptada da ref. [31]. ....	44
<b>Figura 1.19</b> – (a) Estrutura sanduíche de um dispositivo bicamada do tipo polímero/ $C_{60}$ , (b) estrutura molecular do fullereno $C_{60}$ , (c) esquema da distribuição de intensidade luminosa dentro do dispositivo e (d) diagrama de energia representando a transferência de elétrons para o $C_{60}$ e buracos para o polímero, após a dissociação do éxciton. Figuras (c) e (d) adaptadas das ref. [16] e [45], respectivamente. ....	50
<b>Figura 1.20</b> - (a) Estrutura sanduíche de um dispositivo heterojunção de volume baseado na mistura polímero:PCBM, (b) estrutura molecular do fullereno PCBM (fórmula molecular: $C_{72}H_{14}O_2$ ), (c) esquema da distribuição de interfaces D/A no volume da camada fotossensível, (d) diagrama de energia representando a transferência de elétrons para o PCBM e buracos para o polímero, após a dissociação do éxciton. Figuras (c) e (d) adaptadas das ref. [8] e [45], respectivamente. ....	53
<b>Figura 2.1</b> - (a) Espectro de absorção do filme de F8T2 depositado sobre quartzo e estrutura molecular do polímero F8T2 (inset). (b) Estrutura do dispositivo bicamada FTO/PEDOT:PSS/F8T2/ $C_{60}$ /Al com espessura variável da camada de F8T2. (c) Diagrama de níveis de energia para o F8T2 e $C_{60}$ e os eletrodos FTO, PEDOT:PSS, e Al com seus respectivos valores de função trabalho. ....	62

<b>Figura 2.2</b> - Morfologia da superfície dos filmes de F8T2 depositados sobre substratos de vidro/FTO/PEDOT:PSS para cada espessura investigada: (a) 18 nm, (b) 30 nm, (c) 40 nm e (d) 60 nm. A área de varredura é de $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$ . .....	63
<b>Figura 2.3</b> - (a) Eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C <sub>60</sub> /Al com diferentes espessuras da camada de F8T2. (b) Curvas características (J-V) sob iluminação AM 1.5 de $100 \text{ mW/cm}^2$ para os mesmos dispositivos de (a). .....	64
<b>Figura 2.4</b> - Gráficos em escala log-log da densidade de corrente multiplicada pela espessura $L_p$ (camada de polímero) em função do quadrado da tensão aplicada dividida por $L_p$ (a) e densidade de corrente multiplicada pela espessura $L_n$ (camada de C <sub>60</sub> ) da camada de C <sub>60</sub> em função do quadrado da tensão aplicada dividida por $L_n$ (b). .....	67
<b>Figura 2.5</b> - Representação esquemática da estrutura inicial casca-núcleo de PEDOT:PSS; após a hidrólise do HFA a componente hidrofóbica (-CF <sub>3</sub> ) interage com as cadeias de PEDOT enquanto os grupos hidrofílicos (-OH) interagem com as cadeias de PSS. Figura adaptada da ref. [20]. ..	69
<b>Figura 2.6</b> - (a) Transmitância de substratos de PEI e ITO sobre PEI e (b) espectro de absorção de filmes de PEDOT:PSS sem tratamento e tratado com HFA. ....	71
<b>Figura 2.7</b> - Morfologia da superfície dos filmes de PEDOT:PSS sem tratamento (a) e tratado com HFA (b). A área de varredura é de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ . ....	71
<b>Figura 2.8</b> - Curvas características (J-V) sob iluminação AM 1.5 de $100 \text{ mW/cm}^2$ para os dispositivos PEI/ITO/PEDOT:PSS/F8T2/C <sub>60</sub> /Al com filmes de PEDOT:PSS tratado com HFA (▪) e sem tratamento (◊). ....	72
<b>Figura 2.9</b> - Estrutura molecular dos copolímeros: (a) LaPPS 23, (b) LaPPS 43 e (c) LaPPS 45 e (d) espectro de absorção dos filmes de cada material depositados sobre substratos de quartzo a temperatura ambiente. ....	74
<b>Figura 2.10</b> - (a) Eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/LaPPS_/C <sub>60</sub> /Al para os copolímeros LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 sem tratamento térmico. (b) Curvas características (J-V) sob iluminação AM 1.5 de $100 \text{ mW/cm}^2$ para os mesmos dispositivos de (a). ....	76
<b>Figura 2.11</b> - Espectros de absorção para filmes de LaPPS 23 (a), LaPPS 43 (b) e LaPPS 45 (c) sem tratamento térmico e submetidos a tratamento a uma temperatura de $200^\circ\text{C}$ . ....	78
<b>Figura 2.12</b> - Morfologia da superfície dos filmes depositados sobre substratos de FTO/PEDOT:PSS dos seguintes polímeros: (a) LaPPS 23, (b) LaPPS 43 e (c) LaPPS 45. As imagens de AFM correspondem à superfície de filmes sem tratamento térmico e de filmes submetidos a temperaturas de $70^\circ\text{C}$ , $100^\circ\text{C}$ e $200^\circ\text{C}$ . A área de varredura é de $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$ e a barra de escala é de $250 \text{ nm}$ . ....	79

<b>Figura 2.13</b> – Padrões de difração de raio-X para filmes de (a) LaPPS 23, sem tratamento térmico, tratado a 100 °C e a 200 °C; (b) LaPPS 43, sem tratamento térmico, tratado a 100 °C e a 200 °C e (c) LaPPS 45 sem tratamento térmico e tratado a 200 °C. Figura 2.13(c) extraída da ref.[23].....	80
<b>Figura 2.14</b> - Curvas (J-V) em escala log-log medidas na ausência de luz dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/LaPPS_/MoO3/Al: (a) LaPPS23, (b) LaPPS43 e (c) LaPPS45 com camada ativa sem tratamento térmico ( $\Delta$ ) e tratadas a 100 °C ( $\blacksquare$ ) e 200 °C ( $\circ$ ).....	81
<b>Figura 2.15</b> - Curvas características (J-V) sob iluminação AM 1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/LaPPS_/C <sub>60</sub> /Al: (a) LaPPS23, (b) LaPPS43 e (c) LaPPS45.....	84
<b>Figura 3.1</b> - (a) Estrutura do dispositivo em heterojunção de volume (BHJ) ITO/PEDOT:PSS/F8T2:PCBM/Ca/Al. (b) Diagrama de níveis de energia para o F8T2 e PCBM e os eletrodos ITO, PEDOT:PSS, Ca e Al com seus respectivos valores de função trabalho.....	90
<b>Figura 3.2</b> - Topologia das superfícies de filmes da blenda F8T2:PCBM em contraste de altura dos filmes (a) sem tratamento térmico e submetidos a tratamento nas seguintes temperaturas: (b) 70 °C e (c) 100 °C. Imagens de contraste de fase dos filmes (d) sem tratamento térmico, (e) 70 °C e (f) 100 °C. A área de varredura é de 3 $\mu$ m x 3 $\mu$ m. ....	90
<b>Figura 3.3</b> – Eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/F8T2:PCBM/Ca/Al para diferentes temperaturas de tratamento térmico do filme de F8T2:PCBM. ....	91
<b>Figura 3.4</b> – Curvas características (J-V) sob iluminação AM 1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/F8T2:PCBM/Ca/Al para diferentes temperaturas de tratamento térmico do filme de F8T2:PCBM. ....	92
<b>Figura 4.1</b> - Processo de síntese de nanopartículas em meio aquoso pela técnica de miniemulsão: (1) a mistura de água, surfactante, polímero em solvente orgânico é submetida a agitação magnética, (2) processo de ultra-sonicação para obtenção de nanopartículas dispersas, (3) a dispersão é aquecida para evaporação do solvente e (4) processo de diálise para remoção do surfactante em excesso. ....	98
<b>Figura 4.2</b> - (a) Fotografia do tubo de diálise indicando a água filtrada e a dispersão de nanopartículas, (b) Ilustração do método de Wilhelmy e (c) tensão superficial medida da água filtrada para cada ciclo de centrifugação da diálise (círculos fechados) e tensão superficial da dispersão de nanopartículas após 6 ciclos (quadrado aberto). ....	99
<b>Figura 4.3</b> - (a) Diagrama de energia com níveis LUMO e HOMO dos polímeros PFB e F8BT. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de um filme contendo as nanopartículas de PFB:F8BT com aumento de 100.000 x. (c) Espectro de absorção de filmes depositados sobre vidro dos polímeros PFB, F8BT, blenda BHJ de PFB:F8BT e nanopartículas de PFB:F8BT. ....	104

<b>Figura 4.4</b> - Morfologia da superfície dos filmes de nanopartículas de PFB:F8BT depositadas sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS em (a) contraste de altura e (b) contraste de fase. A área de varredura é de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .....	105
<b>Figura 4.5</b> – (a) Diagrama de energia com níveis LUMO e HOMO dos polímeros F8T2 e CNPPV. (b) Espectro de absorção de filmes depositados sobre vidro do polímero F8T2, CNPPV, blenda BHJ de F8T2:CNPPV e nanopartículas de F8T2:CNPPV. ....	106
<b>Figura 4.6</b> - Morfologia da superfície dos filmes de nanopartículas de F8T2:CNPPV depositadas sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS em (a) contraste de altura e (b) contraste de fase. A área de varredura é de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .....	108
<b>Figura 4.7</b> - (a) Estrutura do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/NP_F8T2:CNPPV/C <sub>60</sub> /Al e (b) curva característica (J-V) sob iluminação AM 1.5 de $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ para o dispositivo com camada fotossensível de nanopartículas de F8T2:CNPPV com diâmetro médio de 97 nm.....	109
<b>Figura 4.8</b> - Espectro de absorção de filmes depositados sobre vidro do polímero P(TBT-DPP), fulereno ICBA, blenda BHJ de P(TBT-DPP):ICBA e nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA .....	111
<b>Figura 4.9</b> - Morfologia da superfície dos filmes de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA depositados sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS em (a) contraste de altura e (b) contraste de fase. A área de varredura é de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .....	112
<b>Figura 4.10</b> - Curva característica (J-V) sob iluminação AM 1.5 de $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ para o dispositivo com camada fotossensível de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA com diâmetro médio de 76 nm. ....	113
<b>Figura 4.11</b> - Representação esquemática da técnica doctor blade: (1) a solução é despejada sobre o substrato, (2) a lâmina é deslocada para espalhar a solução sobre o substrato. Após a deposição, (3) ocorre a evaporação do solvente. ....	114
<b>Figura 4.12</b> - Estruturas dos dispositivos: (a) blenda convencional de PEN/PEDOT:PSS/BHJ_P(TBT-DPP):ICBA/C <sub>60</sub> /Al e (b) nanopartículas PEN/PEDOT:PSS/NP_P(TBT-DPP):ICBA/C <sub>60</sub> /Al. ....	115
<b>Figura 4.13</b> - Morfologia em contraste de altura das superfícies de filmes depositados sobre substratos de PEN/PEDOT:PSS por blade coating : (a) blenda convencional (BHJ) de P(TBT-DPP):ICBA (1:1) e de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA (1:1). A área de varredura é de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ . ....	116
<b>Figura 4.14</b> - Curvas características (J-V) sob iluminação AM 1.5 de $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ para dispositivos baseados nas blendas de P(TBT-DPP):ICBA nas proporções: (a) 1:1, (b) 3:7 e (c) 1:3 para filmes de blenda convencional (BHJ) e de nanopartículas (NP).....	117

<b>Figura 4.15</b> - Circuito equivalente para o dispositivo em bicamada do tipo polímero/ $C_{60}$ , onde $J$ é a corrente do sistema, $J_D$ é a corrente do diodo, $J_{sh}$ é a corrente de shunt, $R_{sh}$ é a resistência de shunt e $R$ é a resistência em série. Figura adaptada da ref. [16].	120
<b>Figura 4.16</b> - Curvas (J-V) em escala log-log medidas na ausência de luz para dispositivos baseados nas blendas de P(TBT-DPP):ICBA nas proporções 1:1, 3:7 e 1:3 para filmes de: (a) blenda convencional (BHJ) e (b) nanopartículas (NP). As linhas sólidas foram obtidas do ajuste às curvas experimentais usando o modelo proposto na referência [20].	122
<b>Figura 4.17</b> - Logaritmo da mobilidade efetiva como função de $\rho^{1/3}$ . A linha sólida é o ajuste linear aos dados.	125



## Lista de Tabelas

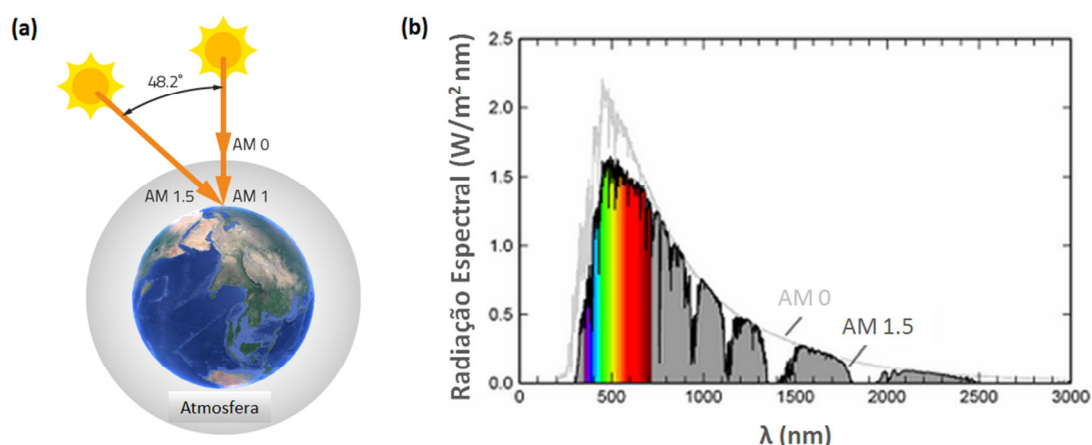
<b>Tabela 2.1</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos bicamada FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C <sub>60</sub> /Al com espessura variável da camada ativa (F8T2).....	64
<b>Tabela 2.2</b> - Valores de mobilidades efetivas dos portadores de cargas positivas ( $\mu_{p(ef)}$ ) e negativas ( $\mu_{n(ef)}$ ) para diferentes espessuras da camada de F8T2. ....	67
<b>Tabela 2.3</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos bicamada FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C <sub>60</sub> /Al com PEDOT:PSS tratado com HFA e sem tratamento.....	73
<b>Tabela 2.4</b> - Níveis de energia dos copolímeros LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45. ....	75
<b>Tabela 2.5</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos bicamada FTO/PEDOT:PSS/LaPPS_/C <sub>60</sub> /Al.....	76
<b>Tabela 2.6</b> - Valores de mobilidades de buraco estimados a partir das curvas J-V da <b>Figura 2.14</b> .....	82
<b>Tabela 2.7</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos bicamada FTO/PEDOT:PSS/LaPPS_/C <sub>60</sub> /Al para diferentes temperaturas de tratamento térmico. ....	85
<b>Tabela 3.1</b> – Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos em heterojunção de volume ITO/PEDOT:PSS/F8T2:PCBM/Ca/Al com variação de temperatura de tratamento térmico.....	92
<b>Tabela 4.1</b> - Lista de materiais utilizados para síntese de nanopartículas.....	101
<b>Tabela 4.2</b> - Materiais e parâmetros utilizados na síntese das nanopartículas de polímeros e o tamanho médio resultante. ....	102
<b>Tabela 4.3</b> - Materiais e parâmetros utilizados na síntese das nanopartículas de polímero e fullereno e o tamanho médio resultante.....	110
<b>Tabela 4.4</b> - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos na estrutura PEN/PEDOT:PSS/_ P(TBT-DPP):ICBA/C <sub>60</sub> /Al para a blenda convencional (BHJ) e para nanopartículas (NP) nas proporções de P(TBT-DPP):ICBA iguais a 1:1, 3:7 e 1:3. ....	118
<b>Tabela 4.5</b> - Composição e propriedades das nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA. ....	119
<b>Tabela 4.6</b> - Parâmetros obtidos a partir do ajuste às curvas experimentais J-V da Figura 4.16. $V_{oc}^{calc}$ é a tensão de circuito aberto calculada a partir de resultados obtidos pelo modelo e $V_{oc}^{exp}$ é a tensão de circuito aberto experimental da Tabela 4.4. ....	122

## Capítulo 1 – Introdução

Células solares convertem luz em energia elétrica. Assim a eficiência de conversão de energia sob exposição solar é o principal parâmetro para a comparação de diferentes células solares. Neste capítulo, serão apresentadas as propriedades que permitem a utilização de polímeros conjugados como camadas fotossensíveis em células solares. Também serão apresentados os princípios de operação dos dispositivos fotovoltaicos e os principais parâmetros empregados na caracterização e comparação dos mesmos. Na última seção deste capítulo, serão apresentadas duas estruturas amplamente empregadas em dispositivos fotovoltaicos: heterojunção em bicamada e heterojunção de volume.

### 1.1 Radiação Solar

A intensidade da luz solar incidente na Terra depende da latitude, do mês, do dia e do horário, uma vez que a distância na qual a luz do Sol viaja através da atmosfera para a superfície da Terra varia. Com o objetivo de permitir a comparação de eficiências de conversão de energia entre diferentes células solares, foi introduzido um espectro padrão conhecido como espectro óptico de massa de ar (AM x), no qual x é definido pela razão entre o comprimento do caminho que a luz viaja do Sol até a posição do observador e o menor caminho possível quando a luz está exatamente no zênite. Conforme pode ser visto na Figura 1.1 (a), o espectro AM 0 corresponde à radiação fora da atmosfera da Terra e o espectro AM 1 é quando a luz solar atinge a superfície da Terra com incidência direta. O espectro AM 1.5 ocorre quando a luz solar atinge a superfície com um ângulo de incidência igual a  $48,2^\circ$  em relação à incidência direta. Para a caracterização de células solares, o espectro AM 1.5 foi escolhido como espectro padrão e corresponde a uma intensidade média de  $100 \text{ mW/cm}^2$  [1].



**Figura 1.1** - (a) Definição de AM 0, AM 1 e AM 1.5 e (b) espectro de radiação AM 0 e AM 1.5. Figuras extraídas e adaptadas de [www.eternalsun.com](http://www.eternalsun.com) e [www.pvlighthouse.com.au](http://www.pvlighthouse.com.au), respectivamente.

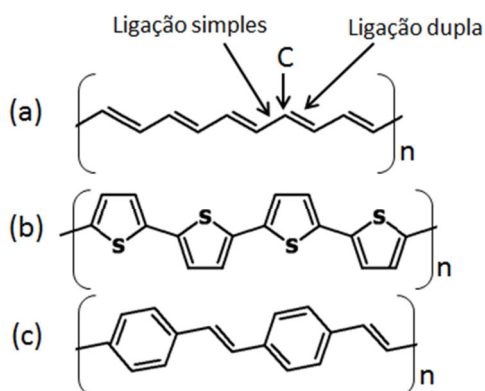
A **Figura 1.1 (b)** mostra o espectro da radiação solar AM 0 e o espectro AM 1.5. Nota-se que a faixa do espectro de maior emissão encontra-se na faixa de luz visível, entre 400 a 750 nm. Assim, materiais capazes de absorver luz nesta região do espectro tornam-se promissores para aplicação como camada fotossensível de células solares.

## 1.2 Polímeros Conjugados

Os materiais poliméricos têm sido utilizados em uma enorme variedade de aplicações devido a sua fácil processabilidade, baixo peso e estabilidade mecânica. O conceito de que polímeros apresentam somente comportamento de isolante elétrico mudou em 1977, quando H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger descobriram que o polímero poliacetileno, quando dopado com iodo, passa a conduzir eletricidade devido a uma diminuição drástica da resistividade [2]. Esta descoberta iniciou um novo campo de pesquisas científicas: polímeros condutores, também conhecidos por metais sintéticos. A condutividade elétrica dos polímeros varia de isolante ( $<10^{-10}$  S/cm) à metálica ( $\approx 10^3$  S/cm), o que permite as mais variadas aplicações na área de eletrônica: transistores, diodos emissores de luz (LEDs), fotodiodos e células solares [3 - 7].

A estrutura molecular de um polímero consiste em uma cadeia composta pela repetição de uma unidade fundamental, denominada mero. A principal característica

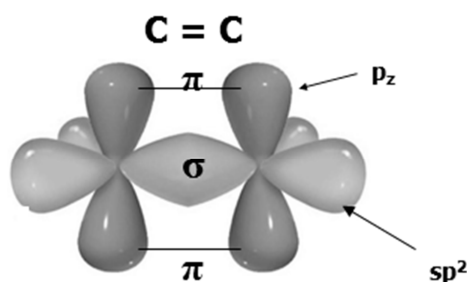
dos polímeros conjugados é a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia. A **Figura 1.2** apresenta três exemplos de polímeros conjugados.



**Figura 1.2** – Exemplos de polímeros conjugados: (a) poliacetileno, (b) politiofeno e (c) poli(p-fenileno vinileno). Figura extraída da ref. [8].

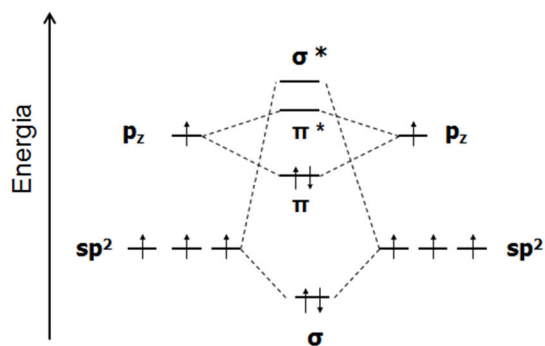
A configuração eletrônica do átomo de carbono, no estado fundamental, é  $1s^2 2s^2 2p^2$ , sendo que a camada de valência é composta por 4 elétrons, dois na camada 2s e dois na camada 2p. Os orbitais da última camada hibridizam como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons 2s com o orbital 2p levando a três diferentes estados de hibridização:  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ . O estado mais comum é o  $sp^3$ , em que todos os elétrons participam de ligações covalentes simples ( $\sigma$ ).

Em polímeros conjugados, a configuração eletrônica de menor energia é aquela onde os átomos de carbono possuem três orbitais híbridos  $sp^2$  (três elétrons em ligações  $\sigma$ ) e um orbital remanescente  $p_z$  perpendicular ao plano que contém os três orbitais  $sp^2$ . A **Figura 1.3** ilustra a ligação dupla entre dois carbonos adjacentes, onde a sobreposição de dois orbitais  $sp^2$  forma a ligação  $\sigma$  e os dois orbitais  $p_z$ , a ligação  $\pi$ , que é mais fraca quando comparada à ligação  $\sigma$ . Isso ocorre porque os elétrons da ligação  $\pi$  não estão localizados entre apenas dois átomos de carbono e se estendem por toda a região da molécula.



**Figura 1.3** – Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos  $sp^2$  se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação  $\sigma$  e os dois orbitais  $p_z$  formam a ligação  $\pi$ . Figura extraída da ref.[9].

A sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais que participam das ligações químicas produz um orbital molecular ligante e a sobreposição destrutiva produz um orbital molecular anti-ligante (\*). Em seu estado fundamental, o orbital ligante é ocupado por dois elétrons, enquanto o orbital anti-ligante permanece vazio [9]. A **Figura 1.4** apresenta os estados de energia em um diagrama de orbital molecular de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono.



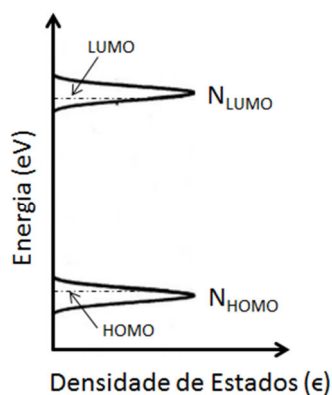
**Figura 1.4** – Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono. Figura extraída da ref. [9].

Conforme pode ser observado na **Figura 1.4**, a ligação  $\sigma$  formada pelos orbitais híbridos  $sp^2$  apresenta forte sobreposição, produzindo um deslocamento significativo de energia entre os orbitais ligante  $\sigma$  e o orbital anti-ligante  $\sigma^*$ . Os orbitais  $p_z$  apresentam menor sobreposição por se encontrarem em um plano perpendicular ao plano formado pela ligação  $\sigma$ . Isso resulta num menor deslocamento de energia entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ . A interação entre orbitais  $\pi$  produz uma distribuição de estados

eletrônicos, similares a uma estrutura de banda. O orbital molecular ocupado de mais alta energia, (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) está relacionado ao estado  $\pi$  ligante e o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) está relacionado ao estado anti-ligante  $\pi^*$ .

A diferença entre o HOMO e o LUMO fornece a energia de banda proibida do material ( $E_g$ ). A maioria dos polímeros conjugados apresenta  $E_g$  na faixa de 1 a 3 eV [10]. Devido a essa característica, podem ocorrer transições eletrônicas entre  $\pi$  e  $\pi^*$  devido a excitações ópticas, possibilitando a absorção e emissão de luz na faixa do espectro visível.

Em semicondutores inorgânicos, a energia de banda proibida é definida como a diferença entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Diferentemente dos sistemas inorgânicos que apresentam cristalinidade e periodicidade fixa, os polímeros podem apresentar uma distribuição de cadeias com comprimentos de conjugação diferentes e uma morfologia de filme desorganizada característica de sólidos amorfos, que pode afetar a energia dos orbitais LUMO e HOMO. Os níveis de energia LUMO e HOMO são representados por uma distribuição de níveis discretos de energia  $\epsilon_i$ , que podem ser degenerados, e formam uma densidade de estados localizados com distribuição de energia  $N(\epsilon_i)$  [11]. Portanto, uma maneira conveniente de se representar o diagrama de bandas para esses materiais é por meio de uma distribuição gaussiana de níveis localizados, também conhecida como distribuição gaussiana de densidade de estados, conforme mostra a **Figura 1.5**.



**Figura 1.5** – Diagrama da densidade de estados para um semicondutor orgânico. Figura adaptada da ref. [11].

## Transporte de cargas em semicondutores orgânicos

O transporte de cargas é um importante aspecto no estudo de materiais semicondutores orgânicos. Em materiais cristalinos inorgânicos, a condução elétrica é diferente daquela de materiais amorfos como os polímeros. Os elétrons em uma rede cristalina estão livres e se movem em um potencial periódico, dentro da banda de condução [12]. No caso de um polímero conjugado, um orbital molecular que pode ser ocupado por um portador de cargas é definido pela extensão de conjugação do segmento polimérico, que normalmente é desordenado em função de defeitos estruturais ou impurezas.

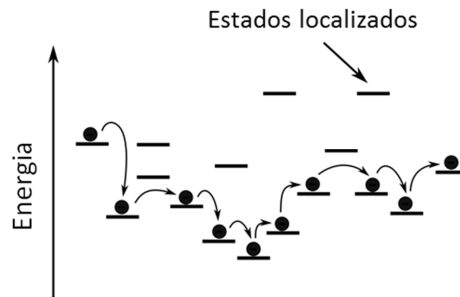
Devido a forte interação entre um elétron e um fônon (quantum de vibração de rede em um sólido) que ocorre em materiais orgânicos, um portador de cargas residente em uma molécula pode causar deformações à mesma. Um elétron ou um buraco pode distorcer a rede molecular e, portanto, pode ser chamado de pólaron negativo ou positivo, respectivamente. Para participar do transporte de cargas, um pólaron localizado deve prosseguir de um estado localizado para outro através de um processo de “saltos”, conhecido como *hopping*. Por essa razão o transporte de cargas é lento, resultando em baixo valor de mobilidade de portadores de cargas quando comparado aos materiais cristalinos. O *hopping* é geralmente caracterizado por uma combinação de um processo de tunelamento e de um processo ativado termicamente [13]. Em 1960, uma taxa que descreve a transferência de um portador de carga de uma molécula  $i$  para uma molécula  $j$  foi proposta por Miller e Abrahams [14]. A taxa Miller-Abrahams de *hopping* é dada por:

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-\gamma r_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{kT}\right) & \Delta E_{ij} > 0 \\ 1 & \Delta E_{ij} \leq 0 \end{cases}, \quad (1.1)$$

onde  $\nu_0$  é a taxa máxima de *hopping*, também conhecida por frequência de tentativa,  $\gamma$  é o inverso do raio de localização,  $r_{ij}$  é a distância entre os sítios  $i$  e  $j$  e  $\Delta E_{ij}$  é a diferença de energia entre os mesmos. Na eq. (1.1), o primeiro termo exponencial

descreve a contribuição de tunelamento e o segundo termo corresponde a dependência de temperatura da densidade de fônons. *Hopping* para níveis de maior energia ocorre quando  $\Delta E_{ij} > 0$  e o processo é dito ativado termicamente. Quando  $\Delta E_{ij} \leq 0$ , ocorre apenas tunelamento para níveis de menor energia.

A **Figura 1.6** apresenta um diagrama esquemático de *hopping* para um elétron num sólido desordenado. Os elétrons irão tunelar de estados ocupados para estados vazios de mais alta energia devido a absorção de fônons.



**Figura 1.6** – Diagrama de transporte de elétrons por *hopping* para um sólido desordenado.

Um parâmetro macroscópico que descreve propriedades de transporte de carga é a mobilidade de portadores de carga  $\mu$ , que é definida como uma constante de proporcionalidade entre a velocidade de deriva  $v_d$  e o campo elétrico  $F$ :

$$v_d = \mu F \quad (1.2)$$

Em contraste com semicondutores inorgânicos, a mobilidade de portadores de cargas em materiais orgânicos obedece a diferentes dependências com a temperatura e o campo elétrico. No caso do campo elétrico, esta dependência é descrita por  $\mu \propto \sqrt{F}$ . Dependendo da distribuição de densidade de estados no semiconductor orgânico, a dependência de  $\mu$  muda com a temperatura: no caso de uma distribuição de densidade de estados exponencial,  $\mu \propto \exp(-E_a/k_B T)$ , onde  $E_a$  é a energia de ativação. No caso de uma distribuição de densidade de estados gaussiana,  $\mu \propto \exp(-(\sigma/k_B T)^2)$ , onde a largura energética da distribuição é dada pelo parâmetro de desordem  $\sigma$  [15].

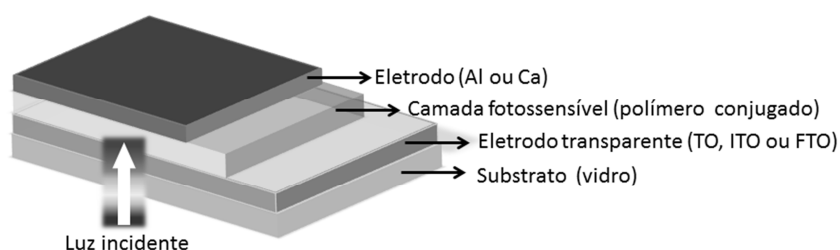


### 1.3 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Dispositivos fotovoltaicos geram corrente elétrica quando submetidos a iluminação e podem ser divididos em dois tipos dependendo da aplicação tecnológica: detecção de luz (fotodiodos/fotocondutores) ou conversão de energia elétrica (células solares). Células solares devem apresentar ampla sensibilidade ao espectro de emissão solar, mas para um fotodiodo é suficiente apresentar sensibilidade para apenas um comprimento de onda [16]. Nesta seção, serão discutidas as propriedades e mecanismos de operação de dispositivos fotovoltaicos.

#### Princípio de Operação

Um dispositivo fotovoltaico orgânico consiste basicamente de um material semiconductor orgânico (polímeros conjugados ou pequenas moléculas conjugadas) compondo a camada fotossensível e que é disposto entre dois materiais condutores (eletrodos) com diferentes valores de função trabalho, como é ilustrado na **Figura 1.7**. Um desses eletrodos deve ser transparente para permitir a entrada de luz visível nos dispositivos. Filmes de óxido de estanho (TO, do inglês Tin Oxide) e variações como o óxido de estanho e índio (ITO, do inglês Indium Tin Oxide) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês Tin Oxide doped with Fluorine) são os materiais mais utilizados para esta função. O segundo eletrodo pode ser composto de alumínio ou cálcio, e será responsável pela coleta de elétrons.

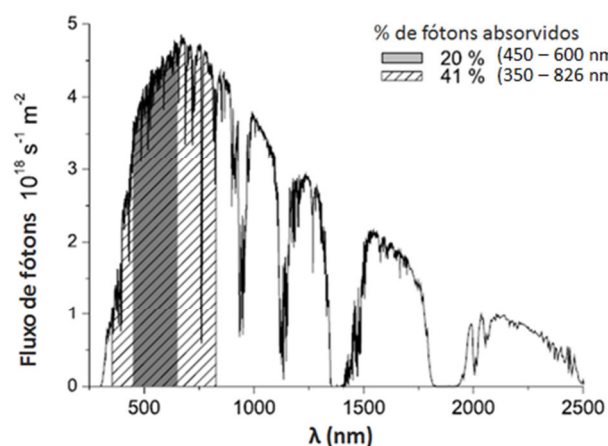


**Figura 1.7** – Estrutura sanduíche de um dispositivo fotovoltaico composto por um polímero conjugado como camada fotossensível.

Para o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico orgânico, ao menos cinco processos são necessários:

- 1) absorção de luz que resulta na geração de estados excitados (éxcitons), que são pares elétron-buraco ligados por interação de Coulomb;
- 2) difusão dos éxcitons até uma região de dissociação (interface entre camada fotossensível e os eletrodos);
- 3) dissociação dos éxcitons para criar portadores de cargas livres;
- 4) transporte dos portadores de cargas até os respectivos eletrodos;
- 5) coleta de cargas pelos eletrodos.

O primeiro passo para a conversão de energia é a absorção de luz. Para uma maior eficiência de geração de éxcitons, deve haver uma máxima sobreposição entre o espectro de absorção do material e o espectro de emissão solar. Polímeros conjugados geralmente apresentam altos coeficientes de absorção ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), e portanto, uma camada com espessura de apenas algumas centenas de nanômetros é capaz de absorver toda a luz correspondente ao seu pico de absorção. A energia de banda proibida do material ( $E_g$ ) determina a faixa de energia do espectro eletromagnético na qual o polímero é capaz de absorver fótons. A maioria dos polímeros possuem  $E_g$  relativamente altos, em torno de 2 a 3 eV, e o espectro de absorção tende a ser estreito (quando comparado a materiais inorgânicos) e apenas uma pequena fração do espectro solar é absorvido. Como pode ser observado na Figura 1.8, uma camada com espessura igual a 240 nm do polímero conjugado poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) pode absorver aproximadamente 95% da luz incidente que corresponde ao intervalo de 450 a 600 nm [17]. No entanto, isto representa apenas 20% dos fótons incidentes. Uma estratégia para melhorar o aproveitamento da luz proveniente do Sol é fazer uso de materiais ou combinações de diferentes materiais que absorvam luz em um intervalo maior de comprimento de onda. Por exemplo, se a banda de absorção fosse estendida para o intervalo de 350 a 826 nm, aproximadamente 41% dos fótons seriam absorvidos [18].



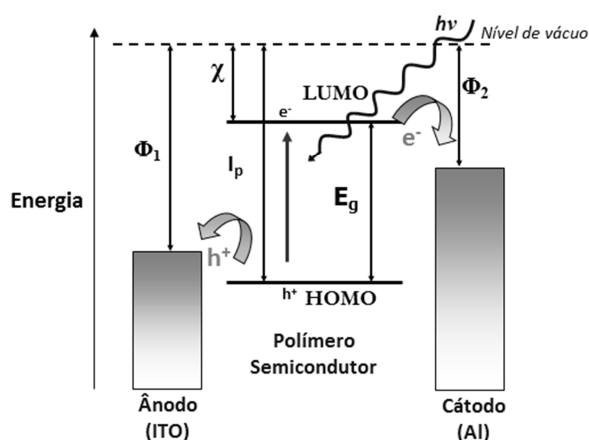
**Figura 1.8** – Espectro de radiação solar AM 1.5. A área destacada em cinza corresponde ao fluxo de fótons absorvidos pelo polímero P3HT e a área rachurada, a um material hipotético com espectro de absorção mais amplo. Figura adaptada da ref. [18].

Para que ocorra a absorção de luz pelo dispositivo, é necessário que o material semicondutor absorva fótons com energia maior ou igual a  $E_g$  do material. Assim, sob a incidência de luz na camada fotossensível, um elétron é promovido do nível de energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o nível do orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO). A “falta” de um elétron (ou buraco) no nível HOMO e o elétron no nível LUMO formam um par de portadores de carga ligados por atração de Coulomb<sup>3</sup>, também chamado de éxciton [19]. Essa forte ligação entre os pares elétron-buraco é devido ao fato de os polímeros semicondutores apresentarem baixo valor de constante dielétrica (de 2 a 3). A energia típica de ligação dos éxcitons é de 0,3 a 1,0 eV [20].

Os éxcitons criados devem difundir até uma interface onde há um alto campo elétrico resultante da diferença entre as funções trabalho dos eletrodos. No entanto, o comprimento de difusão do éxciton, isto é, a distância média percorrida por esses antes que se recombinem, é em torno de 10 a 20 nm para polímeros semicondutores [21]. Por essa razão, a espessura da camada polimérica deve ser da ordem de dezenas de nanômetros.

<sup>3</sup> Energia de atração de Coulomb:  $E = (e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon r)$ , onde  $e$  é a carga elementar,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do polímero e  $r$  é a distância entre as cargas. Para fins de comparação, a constante dielétrica do silício é igual a 11,9 [19].

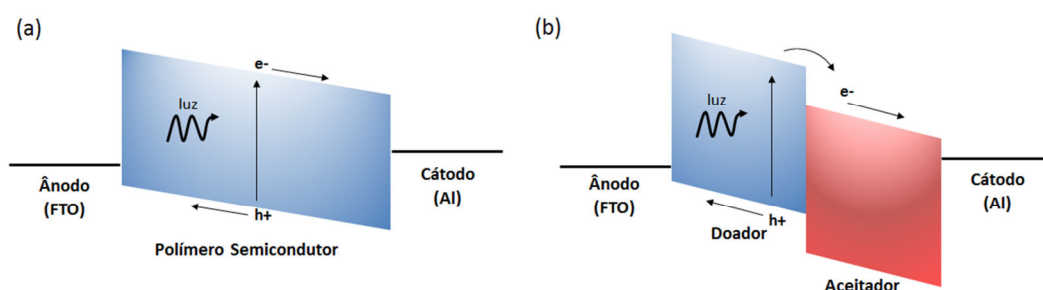
Para que haja corrente elétrica, é necessário que os éxcitons gerados sejam dissociados na forma de cargas livres e que estas cargas sejam coletadas pelos eletrodos. Esse processo, ilustrado na **Figura 1.9**, fornece a fotocorrente (corrente elétrica gerada pela absorção de luz). A dissociação do éxciton ocorre em regiões de alto campo elétrico, normalmente encontradas próximas às interfaces polímero/metal, ou em outros centros de dissociação formados por impurezas com uma eletroafinidade maior que a do polímero. Essas impurezas atuam como armadilhas para elétrons [22].



**Figura 1.9** – Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob incidência de luz, um elétron ( $e^-$ ) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco ( $h^+$ ) no nível HOMO, criando o éxciton. Elétrons são coletados pelo cátodo e buracos, pelo ânodo. Na figura,  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  são as funções trabalho do ânodo e do cátodo,  $\chi$  é a eletroafinidade,  $I_p$  é o potencial de ionização e  $E_g$  é a energia de banda proibida [23].

Dispositivos construídos na estrutura ilustrada na **Figura 1.7** são chamados de dispositivos monocamada, pois apenas um material compõe a camada fotossensível. Esses dispositivos têm sua eficiência comprometida devido às limitações inerentes ao mecanismo de geração de fotocorrente (comprimento de difusão dos éxcitons e a taxa de recombinação dos mesmos). Melhorias na eficiência podem ser alcançadas com diferentes arquiteturas, como por exemplo, estruturas baseadas na combinação de materiais doadores e aceptadores de elétrons. Nesse caso, as estruturas são chamadas de heterojunções, que podem ser em bicamada ou de volume. Nas heterojunções, os éxcitons encontram na interface doador/aceitador um alinhamento de níveis de energia favorável para sua dissociação quando em comparação com o dispositivo

monocamada, conforme está ilustrado na **Figura 1.10**. Esse alinhamento favorável ocorre em função dos diferentes valores de eletroafinidade dos materiais empregados na heterojunção.



**Figura 1.10** – (a) Níveis de energia para um dispositivo monocamada e (b) para um dispositivo baseado em interfaces doador/aceitador.

## 1.4 Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos

Para caracterizar e comparar dispositivos fotovoltaicos construídos com diferentes materiais, alguns parâmetros são importantes para classificar o desempenho dos mesmos. A partir da resposta espectral e das curvas características de densidade de corrente em função da tensão aplicada ( $J$ - $V$ ) são determinados os seguintes parâmetros que permitem a comparação dos dispositivos: densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), eficiência quântica externa (IPCE), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência ( $\eta$ )<sup>4</sup>.

### Densidade de Corrente de Curto Circuito ( $J_{sc}$ )

A densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) é o valor máximo de densidade de corrente que pode ser obtido em um dispositivo sem a aplicação de tensão ( $V = 0$ ), quando o dispositivo está submetido a uma iluminação.  $J_{sc}$  está diretamente relacionada com a eficiência de conversão de fótons em portadores de cargas livres e com a mobilidade dos portadores de cargas nos materiais.

<sup>4</sup> Os parâmetros  $J_{sc}$ , IPCE,  $V_{oc}$ , e FF são representados por acrônimos oriundos da língua inglesa e significam:  $J_{sc}$  "sc" (Short Circuit), IPCE (Incident Photon Converted to Electron),  $V_{oc}$  "oc" (Open Circuit) e FF (Fill Factor).

## Eficiência Quântica Externa (IPCE)

A resposta espectral, ou espectro dinâmico, é obtida pela medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda ( $\lambda$ ), sem tensão aplicada, ou seja, é a medida da densidade de fotocorrente de curto circuito  $J_{sc}$  em função de  $\lambda$ . A razão entre a fotocorrente medida e a intensidade de luz monocromática que incide no dispositivo é dada pela eficiência quântica externa IPCE. Portanto, essa quantidade é a razão entre o número de portadores de cargas que contribuem para a fotocorrente e o número de fótons que incide na camada fotossensível para cada comprimento de onda.

O número de cargas geradas por unidade de tempo e por unidade de área é dado por:

$$N_c = \frac{J_{sc}}{e} \quad (1.3)$$

onde  $J_{sc}$  é a densidade de corrente de curto circuito, ou seja, é a corrente gerada apenas pela absorção de fótons sem tensão aplicada, e  $e$  é o valor da carga elétrica elementar.

O número de fótons que incide sobre o dispositivo, por unidade de tempo e por unidade de área é dado por:

$$N_f = \frac{I_\lambda}{\frac{hc}{\lambda}} \quad (1.4)$$

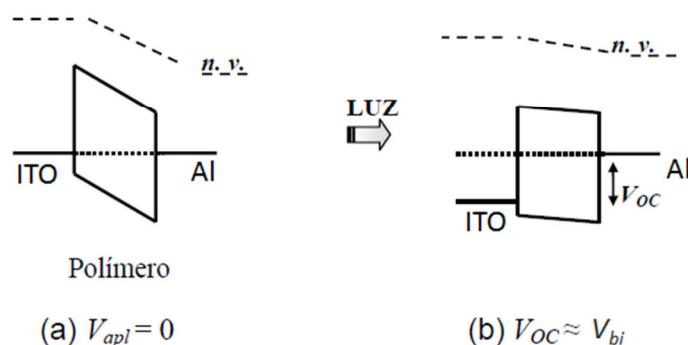
onde  $I_\lambda$  é a intensidade da fonte,  $h$  a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$ , o comprimento de onda da radiação incidente. Assim, fazendo a relação entre o número de cargas geradas  $N_c$  pelo número de fótons incidentes  $N_f$  e substituindo os valores das constantes, tem-se:

$$IPCE(\%) = \frac{N_c}{N_f} = 1240 \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda} , \quad (1.5)$$

onde o valor 1240 resulta do ajuste dos parâmetros  $J_{sc}$  em  $\mu A/cm^2$ ,  $I_\lambda$  em  $W/m^2$  e  $\lambda$  em nm. Deve-se levar em conta também que a percentagem já está inclusa neste valor, assim, o IPCE é uma medida percentual de eficiência de conversão de luz monocromática.

### Tensão de Circuito Aberto ( $V_{oc}$ )

Quando os eletrodos e o polímero são colocados em contato, existe um balanceamento de cargas entre os materiais de diferentes funções trabalho até que se atinja o equilíbrio. Nesta situação, existe um nivelamento do potencial eletroquímico dos eletrodos e um campo elétrico é criado no interior do dispositivo, conforme mostra a **Figura 1.11 (a)**. Quando o dispositivo é sujeito a iluminação, após a dissociação dos éxcitons, os portadores de cargas são transportados aos eletrodos devido a presença do campo elétrico interno (campo elétrico de *built in*). Isso fará com que o potencial químico do cátodo aumente e o potencial químico do ânodo diminua, quase atingindo a condição de banda plana, criando uma diferença de potencial conhecida como tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) (**Figura 1.11 (b)**).



**Figura 1.11** – Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico na estrutura ITO/polímero/Al: (a) na ausência de iluminação há o alinhamento dos potenciais eletroquímicos e (b) sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de *built in*. Na figura, *n.v.* significa nível de vácuo.

Em baixas temperaturas, a iluminação poderá trazer a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto terá o mesmo valor do potencial de *built in* ( $V_{bi}$ ). Este

potencial é definido como a diferença de função trabalho entre os eletrodos, ou seja, o potencial intrínseco do dispositivo. Em temperatura ambiente, a condição de banda plana não é totalmente atingida e uma pequena correção deve ser adicionada ao  $V_{oc}$  para se obter  $V_{bi}$  [24].

No caso do dispositivo monocamada, o  $V_{oc}$  está relacionado com a diferença entre as funções trabalho dos eletrodos. No caso de dispositivos em heterojunção de um material doador de elétrons e um material aceitador, o  $V_{oc}$  está diretamente relacionado com a diferença de energia entre o HOMO do material doador e o LUMO do aceitador pela seguinte expressão empírica:

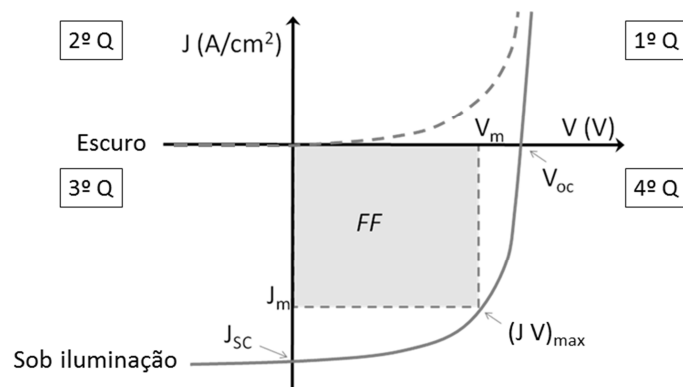
$$V_{OC} = \frac{1}{e} \times (D_{HOMO} - A_{LUMO}) - 0,3, \quad (1.6)$$

Onde  $e$  é a carga elementar e 0,3 é um fator empírico [25]. A expressão acima foi deduzida a partir de medidas de  $V_{oc}$  de 26 dispositivos diferentes, feitos com 26 materiais orgânicos doadores diferentes, mantendo o material aceitador constante, e comparando as medidas com o nível de energia HOMO dos doadores obtidos por medidas de voltametria cíclica.

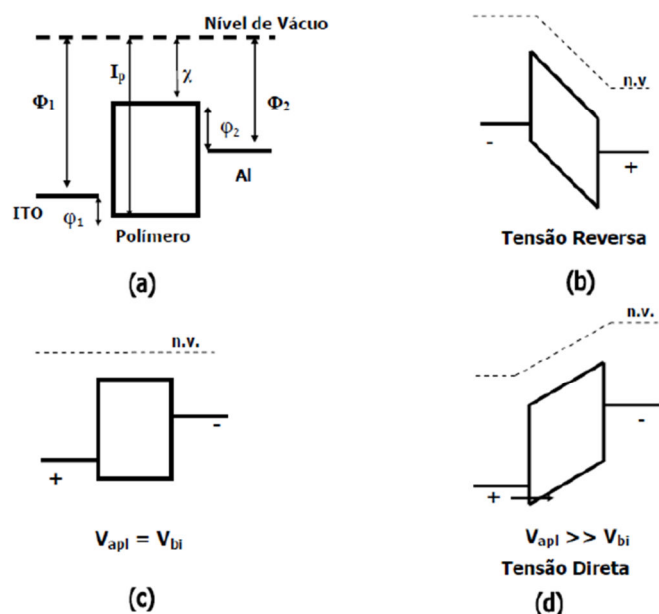
### Curvas características (J-V)

A curva característica de densidade de corrente em função da tensão aplicada (J-V) fornece a resposta elétrica dos dispositivos fotovoltaicos. A **Figura 1.12** mostra uma curva característica para um dispositivo na ausência de luz e sob iluminação. A tensão de circuito aberto  $V_{oc}$  e a densidade de corrente de curto circuito  $J_{sc}$  estão indicadas na curva sob iluminação. Trata-se de uma representação para o comportamento ideal de um dispositivo fotovoltaico. A curva no escuro representa a resposta para um diodo retificador onde há corrente elétrica apenas para tensão direta aplicada. Este fenômeno pode ser explicado pela análise de diagrama de bandas simplificado apresentado na **Figura 1.13**.





**Figura 1.12** – Curva característica típica  $J$ - $V$  para um dispositivo fotovoltaico ideal no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  e  $FF$  ( $Q$  = quadrante).



**Figura 1.13** – Diagrama de bandas simplificado para um dispositivo onde os eletrodos são o ITO e alumínio e a camada ativa é composta por um polímero semiconductor. Em (a) tem-se os materiais antes do contato, (b) em tensão reversa aplicada, diodo retificador, (c) tensão direta aplicada igual ao potencial de *built-in*, (d) com o aumento da polarização, surge a corrente elétrica em tensão direta. Na figura,  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  são as funções trabalho do ânodo e do cátodo,  $\chi$  é a eletroafinidade,  $I_p$  é o potencial de ionização e  $E_g$  é a energia de banda proibida.

Na **Figura 1.13** estão representados os níveis de energia para os materiais ITO e Al como eletrodos e um polímero semiconductor como camada fotossensível nas seguintes situações: antes do contato (a), em tensão reversa aplicada (b), quando a

tensão aplicada é igual ao potencial de *built-in* (c) e quando a tensão aplicada é maior que o potencial de *built-in* (d). Em tensão reversa aplicada (correspondente ao segundo quadrante da **Figura 1.12**), o ITO é polarizado negativamente e o alumínio, positivamente. Desta forma, as alturas de barreira para injeção de elétrons pelo ITO e injeção de buracos pelo alumínio são altas o suficiente para impedirem a geração de corrente elétrica no dispositivo (**Figura. 1.13 (b)**). Assim, o diodo não conduz corrente elétrica em tensão reversa.

À medida que se aplica tensão direta ao dispositivo, o ITO fica polarizado positivamente e o Al, negativamente. Ocorrerá então a situação onde o potencial aplicado irá igualar-se ao potencial de *built-in* ( $V_{bi}$ ) e a condição de banda volta a ser plana, como representado na **Figura.1.13 (c)**, que corresponde ao terceiro quadrante da **Figura 1.12**. Após este valor, com o aumento da polarização positiva do ITO e negativa do alumínio ( $V_{apl} \gg V_{bi}$ ), surge uma corrente elétrica devido à injeção de buracos do ITO para o nível HOMO do polímero, como mostra a **Figura 1.13 (d)** (primeiro quadrante da **Figura 1.12**).

A criação de portadores de carga pela absorção de luz gera uma corrente elétrica em tensão reversa aplicada. Com a criação de éxcitons pela absorção de luz (buracos no nível HOMO e elétrons no nível LUMO) e posterior dissociação, o campo elétrico interno à camada fotossensível irá favorecer o transporte de cargas aos eletrodos, gerando a fotocorrente.

### **Fator de preenchimento (FF) e Eficiência de conversão de potência ( $\eta$ )**

A quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica é proporcional à razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo. Esta razão é chamada de fator de preenchimento (FF) e é dada pela expressão:

$$FF = \frac{(JV)_{\max}}{J_{sc} V_{oc}}, \quad (1.6)$$

onde  $J$  e  $V$  são valores para densidade de corrente e tensão aplicada que maximizam o produto  $(JV)$ . Os fatores  $(JV)_{\max}$  e  $J_{sc}V_{oc}$  estão indicados na **Figura 1.12**.

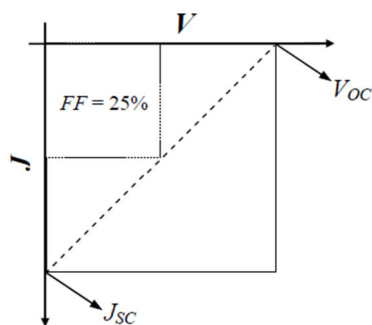
Um dos maiores interesses em dispositivos fotovoltaicos é a eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ), que relaciona a potência elétrica máxima gerada pela célula ( $P$ ) pela potência de luz incidente ( $P_{in}$ ). Assim, temos que:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{\max}}{I_0}, \quad (1.7)$$

onde  $I_0$  é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Em termos do fator de preenchimento FF, a expressão para o cálculo de  $\eta$  é:

$$\eta = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{I_0}. \quad (1.8)$$

O procedimento padrão para determinação da eficiência  $\eta$  de uma célula solar consiste na realização da medida  $J$ - $V$  sob iluminação de luz branca com intensidade de  $100 \text{ mW/cm}^2$  (equivalente a 1 sol) com filtro AM 1.5. O fator de preenchimento e a eficiência de conversão de potência dependem do formato das curvas  $J$ - $V$ . No caso de um dispositivo ideal, sem considerarmos perdas por recombinação e dissipação de energia por efeito Joule nos contatos e no interior da camada ativa, a potência máxima que o dispositivo pode extrair é o produto de  $J_{sc}$  por  $V_{oc}$ , o que resulta em um FF igual a 1 (ou 100%). O aumento das resistências de contato e da espessura da camada ativa leva a um aumento da resistência em série do dispositivo. Com isso, a célula sob iluminação comporta-se como um resistor e apresenta uma relação linear entre a corrente e a tensão aplicada (linha tracejada na **Figura 1.14**). Neste caso, o FF é igual a 0,25 ou 25%.



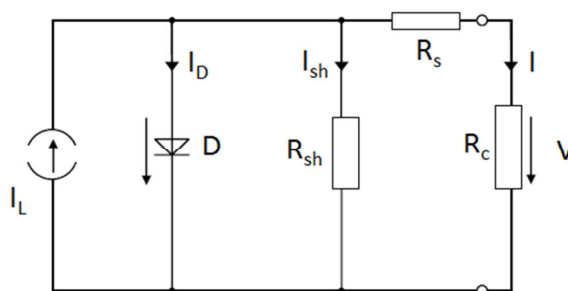
**Figura 1.14** – Representação de uma curva J-V em que o dispositivo apresenta uma relação linear de J em função de V, resultando no valor de FF igual a 25% [8].

Os efeitos de resistências, recombinação de cargas e dissipação de energia, que resultam em eficiências mais baixas podem ser discutidos através do diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico.

#### **Diagrama de Circuito Equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico**

Os diagramas de circuitos equivalentes (DCE) são frequentemente utilizados para descrever o comportamento das curvas características (J-V) de dispositivos fotovoltaicos e permitem a visualização de efeitos que podem afetar a eficiência dos mesmos. Para esta discussão, as propriedades elétricas serão descritas pela corrente do dispositivo ( $I$ ) ao invés da densidade de corrente ( $J$ ). A **Figura 1.15** apresenta um DCE para uma célula fotovoltaica sob iluminação. O circuito consiste dos seguintes componentes: uma fonte de corrente  $I_L$ , a qual é gerada pela luz incidente, um diodo D que responde pela dependência não-linear com a tensão, um resistor em série  $R_s$  e um resistor em paralelo  $R_{sh}$ <sup>5</sup>. A queda de tensão  $V$  sobre um resistor de carga  $R_c$  e a corrente  $I$  que o atravessa também são indicados na **Figura 1.15**.

<sup>5</sup> A resistência  $R_{sh}$  é representada pelo acronismo da língua inglesa *shunt resistance*.



**Figura 1.15** – Diagrama de circuito equivalente (DCE) para uma célula solar. Figura adaptada da ref. [26].

Os seguintes processos estão envolvidos na análise do DCE [28]:

1. A corrente  $I_L$ , que é gerada pela incidência de luz representa o número de cargas dissociadas por intervalo de tempo imediatamente após a geração dos éxcitons, antes de qualquer tipo de recombinação. Neste modelo de DCE, assume-se que  $I_L$  é independente da tensão aplicada.
2. O diodo  $D$  é responsável pela forma não-linear das curvas  $I$ - $V$ . A curva  $I$ - $V$  somente será igual ao comportamento  $I$ - $V$  para um dispositivo fotovoltaico ideal se  $R_s = 0 \, \Omega$  e  $R_{sh} = \infty \, \Omega$ .
3. O resistor em paralelo  $R_{sh}$  está associado às perdas devido à recombinação das cargas em centros de dissociação e armadilhas de portadores de cargas.
4. O resistor em série  $R_s$  descreve as propriedades de transporte de cargas para os eletrodos. Assim, valores mais altos de mobilidade de portadores de cargas resulta em valores mais baixos de  $R_s$ .  $R_s$  aumenta com a distância percorrida pelas cargas, ou seja, com o aumento da espessura da camada fotossensível. A resistência em série é responsável pela perda de energia em forma de calor nos contatos elétricos e no interior do dispositivo e por isso, dá origem ao aspecto linear das curvas  $I$ - $V$ , afetando o FF.

A partir do diagrama de circuito equivalente, as curvas  $I$ - $V$  medidas podem ser ajustadas para se obter parâmetros característicos que podem indicar problemas que comprometem a eficiência de um dispositivo fotovoltaico. O valor da resistência  $R_{sh}$  e da resistência em série  $R_s$  podem ser estimados a partir do formato da curva  $I$ - $V$ .

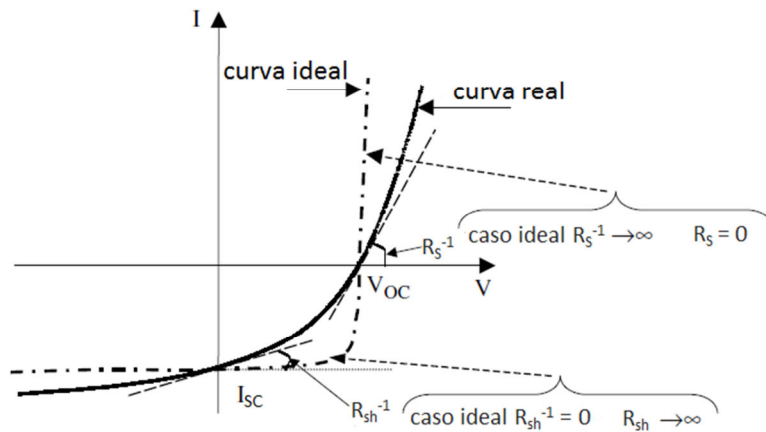
Quando a tensão aplicada é próxima de zero, o diodo D está bloqueado. Assumindo que  $R_s \ll R_{sh}$ ,  $R_{sh}$  é dada pelo inverso do coeficiente angular da curva  $I$ - $V$ :

$$R_{sh}(V \approx 0) = \left( \frac{dI}{dV} \right)^{-1}. \quad (1.9)$$

No caso em que a tensão aplicada é alta, na qual o diodo está conduzindo,  $R_{sh}$  pode ser negligenciado e  $R_s$  é dada pelo inverso do coeficiente angular da curva  $I$ - $V$ :

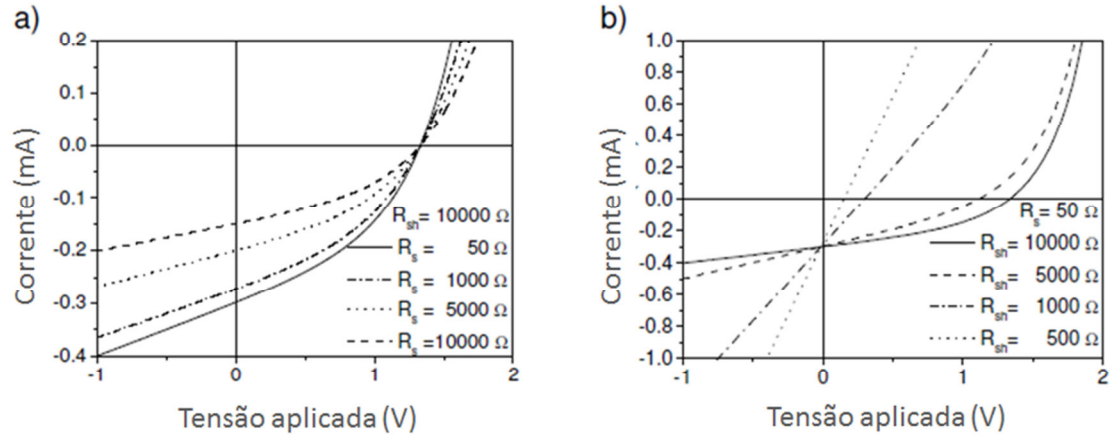
$$R_s(V = V_{oc}) = \left( \frac{dI}{dV} \right)^{-1}. \quad (1.10)$$

Para se obter uma curva  $I$ - $V$  ideal exibindo altos valores de FF, de  $J_{sc}$  e de  $V_{oc}$ ,  $R_s$  deve ser baixo e  $R_{sh}$ , alto, conforme ilustra a **Figura 1.16**.



**Figura 1.16** – Curva  $I$ - $V$  ideal e real ilustrando os efeitos da resistência em série  $R_s$  e da resistência de *shunt*  $R_{sh}$ . Figura adaptada da ref. [27].

A **Figura 1.17** ilustra os efeitos de  $R_s$  e  $R_{sh}$  em curvas características  $I$ - $V$  simuladas. Na **Figura 1.17(a)**, é ilustrado o caso em que  $R_{sh}$  é mantido constante e o aumento em  $R_s$  resulta no decréscimo do valor de  $I_{sc}$ . Para  $R_s$  constante, o decréscimo de  $R_{sh}$  diminui drasticamente o valor de  $V_{oc}$  e de FF, porém sem afetar  $I_{sc}$  (**Figura 1.17(b)**).



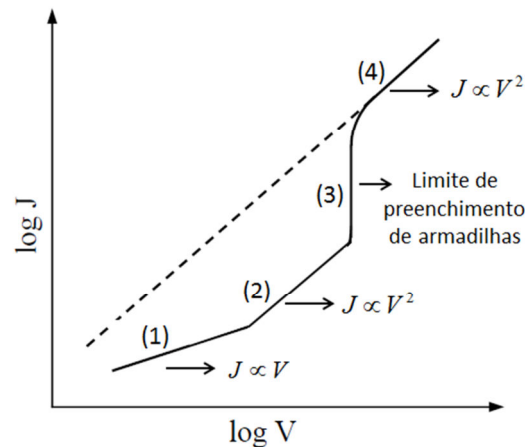
**Figura 1.17** – Curvas características  $I$ - $V$  simuladas para (a) vários valores de  $R_s$  com  $R_{sh}$  constante igual a  $10.000 \, \Omega$  e (b) vários valores de  $R_{sh}$  com  $R_s$  constante igual a  $50 \, \Omega$  [28].

### Corrente Limitada por Carga Espacial

O estudo dos mecanismos de injeção e transporte de portadores de cargas em dispositivos baseados em polímeros representa um importante papel na investigação de materiais para aplicações em eletrônica orgânica. Conforme discutido anteriormente, um dispositivo fotovoltaico consiste de uma camada de um material semiconductor disposta entre dois eletrodos. Considere-se que os contatos formados na estrutura sanduíche eletrodo/polímero/eletrodo são ôhmicos, isto é, o contato não apresenta barreiras para a injeção de cargas na interface [29] e que o polímero é um semiconductor ideal livre de armadilhas. Ao se submeter um potencial elétrico entre os eletrodos, elétrons irão fluir do cátodo em direção ao ânodo. Se essa tensão aplicada for suficientemente baixa, a soma das cargas negativas presentes no cátodo mais a carga produzida pelos elétrons injetados num determinado instante é anulada pela carga positiva induzida no ânodo. Assim, o sistema permanece neutro e o campo elétrico existente no dispositivo é constante. A densidade de corrente ( $J$ ) que atravessa o semiconductor depende linearmente com a tensão aplicada ( $V$ ) e é dada por [30]:

$$J = qn_0\mu\frac{V}{L}, \quad (1.11)$$

onde  $n_0$  é a densidade de elétrons junto ao cátodo,  $L$  é a espessura do polímero,  $q$  é a carga eletrônica e  $\mu$  é a mobilidade de elétrons. A curva característica  $J$ - $V$  do dispositivo obedece então a lei de Ohm e está indicada na **Figura 1.18** pela região (1).



**Figura 1.18** – Representação esquemática de uma curva característica  $J$ - $V$  em escala log-log: (1) regime ôhmico, (2) Lei de Mott-Gurney na presença de armadilhas rasas, (3) limite de preenchimento de armadilhas e (4) Lei de Mott-Gurney na ausência de armadilhas. Figura adaptada da ref. [31].

Quando a tensão aplicada entre os eletrodos é suficientemente grande para que a densidade de elétrons injetados seja alta, a carga negativa no sistema não pode mais ser anulada pela carga positiva induzida no cátodo. Nessa situação, existe uma carga elétrica líquida e o campo elétrico torna-se dependente da posição no interior do semicondutor. Como a corrente é espacialmente constante, esse resultado implica que a densidade de portadores injetados também seja em função da posição. Como a carga em excesso vai se formar nas proximidades do eletrodo injetor de elétrons, a densidade desses portadores é alta e portanto, diminui o campo elétrico nesta região. A velocidade dos portadores de cargas é proporcional ao campo elétrico, eles se movem lentamente nas proximidades do cátodo. Diz-se então que existe uma carga espacial próxima ao cátodo cujo o campo elétrico limita o transporte dos elétrons naquele local. Esse fenômeno é conhecido como corrente limitada por carga espacial



(SCLC)<sup>6</sup>. Geralmente, o transporte em diodos de polímeros conjugados deve ao mecanismo SCLC devido à baixa mobilidade de portadores de cargas [32],[33].

A carga injetada no interior do semiconductor cresce proporcionalmente a  $V$ , pois a velocidade aumenta com o campo elétrico. Com base na equação da continuidade para o estado estacionário e na equação de Poisson, que relaciona densidade de carga com campo elétrico local, a densidade de corrente no regime SCLC cresce com o quadrado da tensão aplicada e é dada pela Lei de Mott-Gurney [34]:

$$J = \frac{9}{8} q \varepsilon_0 \varepsilon \mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (1.12)$$

onde  $q$  é a carga eletrônica,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do polímero e  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo.

Quando o semiconductor apresenta armadilhas de portadores de carga com níveis de energia discretos, a densidade de corrente fornecida pela eq. (1.12) é bastante reduzida. Isso ocorre porque apenas os portadores livres são efetivos na condução de carga elétrica entre o cátodo e o ânodo. Ao contrário do que acontece para um semiconductor perfeito, no qual toda a carga injetada é livre, num semiconductor com armadilhas, apenas uma parte dela torna-se livre. Assim, a mobilidade efetiva ( $\mu_{eff}$ ) dos portadores de carga é reduzida em relação à mobilidade na ausência de armadilhas, por uma fração igual a razão entre a densidade de carga livre ( $n$ ) e a densidade de carga espacial total injetada (cargas livres mais as cargas aprisionadas, representadas por  $n_t$ ) [30]:

$$\mu_{eff} = \mu \frac{n}{n + n_t}. \quad (1.13)$$

O sistema obedece à uma lei de Mott-Gurney modificada, na qual  $\mu$  é substituído por  $\mu_{eff}$  e essa situação é indicada na **Figura 1.18** pela região (2).

---

<sup>6</sup> SCLC é o acrônimo do inglês para *Space Charge Limited Current*.

$$J = \frac{9}{8} q \varepsilon_0 \varepsilon \mu_{eff} \frac{V^2}{L^3}. \quad (1.14)$$

Com o aumento da tensão aplicada entre os eletrodos, é possível que a densidade de portadores injetada seja grande o suficiente para que as armadilhas tornem-se todas ocupadas. Nessa situação, todos os elétrons injetados são livres e participam da condução, mas a carga espacial é em essência dada pelas cargas aprisionadas, determinada pela densidade de armadilhas e portanto, independente da tensão aplicada. Desta maneira, o tempo que os portadores de carga gastam para atravessar a amostra é praticamente constante com o aumento de  $V$ , de forma que a densidade de corrente elétrica cresce muito rapidamente com o potencial aplicado. Este é o chamado limite de preenchimento de armadilhas (região (3) na **Figura 1.18**).

Nesse caso, a densidade de armadilhas pode ser descrita como uma distribuição exponencial de armadilhas em energias  $E$  dentro do intervalo  $E < E_c$ , onde  $E_c$  é a energia mínima de elétrons na banda de condução [35]:

$$n_t(E) = \left( \frac{N_t}{k_B T_t} \right) \exp\left( \frac{E - E_c}{k_B T_t} \right), \quad (1.15)$$

onde  $n_t(E)$  é a densidade de armadilhas com energia  $E$ ,  $N_t$  é a densidade total de armadilhas e  $k_B T_t$  é a energia que caracteriza essa distribuição. Nesse caso, a dependência da densidade de corrente em função da tensão aplicada é dada por:

$$J \propto \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}}, \quad (1.16)$$

onde  $m \equiv T_t/T$  e  $T$  é a temperatura absoluta.

O aumento posterior da tensão aplicada faz com que a densidade de elétrons injetada torne-se muito maior que a densidade de carga aprisionada nas armadilhas. Neste caso, tanto a carga espacial quanto a condução são resultados dos portadores livres, de forma que o sistema comporta-se novamente como no caso de um

semicondutor perfeito sem armadilhas, obedecendo a lei de Mott-Gurney (região (4) na **Figura 1.18**).

Os modelos de transporte descritos anteriormente são bastante úteis para estimar valores de mobilidade de portadores de carga das camadas fotossensíveis dos dispositivos fotovoltaicos. A escolha do modelo depende basicamente da dependência de  $J$  em função de  $V$  das curvas características ( $J$ - $V$ ) medidas na ausência de luz.

### Origem física da Tensão de Circuito Aberto

Conforme discutido anteriormente, a eficiência de um dispositivo fotovoltaico é proporcional a magnitude da tensão de circuito aberto. No caso de um dispositivo em estrutura heterojunção, a relação entre o  $V_{oc}$  e a interação entre o material doador e o material aceitador deve ser melhor investigada a fim de se obter dispositivos mais eficientes. A partir do diagrama de circuito equivalente (DCE) apresentado anteriormente, podemos usar a equação generalizada de diodo de Shockley para descrever as curvas características  $J$ - $V$  de células solares orgânicas em termos da resistência em série ( $R_s$ ), resistência em paralelo  $R_{sh}$ , densidade de fotocorrente ( $J_{ph}$ ) e densidade de corrente de saturação do diodo ( $J_0$ ) [36]:

$$J = \frac{R_{sh}}{R_s + R_{sh}} \left\{ J_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{kT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_{sh}} \right\} - J_{ph}(V), \quad (1.17)$$

onde  $q$  é a carga elementar,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Para dispositivos em que  $R_{sh} \gg R_s$ , a equação de Shockley pode ser simplificada para a seguinte forma:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{kT}\right) - 1 \right] - J_{ph}(V), \quad (1.18)$$

O primeiro termo da eq. (1.18) descreve a corrente gerada termicamente e é tipicamente dominada por recombinações na interface do material doador e aceitador

(interface D/A). O segundo termo é devido aos portadores de cargas fotogerados,  $J_{ph}$ . Assumindo condições de circuito aberto ( $J = 0$ ,  $V = V_{oc}$ ), uma densidade de curto circuito  $J_{sc}$  que se iguala a  $J_{ph}(0) \gg J_0$ , e um baixo valor de  $R_s$ , a eq. (1.18) pode ser resolvida em termos do  $V_{oc}$  [37],[38]:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} \right). \quad (1.19)$$

Portanto, em um determinado  $J_{sc}$ , um baixo valor de  $J_0$  resulta em um alto valor de  $V_{oc}$ . A corrente de saturação  $J_0$  é a corrente devido aos portadores de cargas gerados termicamente na interface D/A. Portanto  $J_0$  está relacionada com a energia de banda proibida efetiva nessa interface D/A ( $E_{DA}$ ). Vários estudos demonstraram que  $J_0$  varia exponencialmente com  $E_{DA}$  [37],[39],[40]. Portanto,  $J_0$  pode ser expressa como:

$$J_0 = J_{mat} \exp \left( \frac{-E_{DA}}{2kT} \right). \quad (1.20)$$

A magnitude de  $J_{mat}$  depende de propriedades dos materiais que determinam a taxa de geração/recombinação, tais como a sobreposição inter-molecular na interface D/A e a área efetiva da interface D/A [36].

A análise descrita acima será útil na discussão de resultados que serão apresentados no capítulo 4.

## 1.5 Células solares orgânicas em heterojunção de materiais doador e aceitador de elétrons

Conforme discutido na seção 1.3, dispositivos do tipo monocamada apresentam baixos valores de eficiência de conversão de potência devido a alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco. Como alternativa para superar esse problema, foram desenvolvidos dispositivos baseados no conceito de heterojunção, nos quais dois materiais com diferentes propriedades elétricas são combinados para compor a camada fotossensível e melhorar os processos de geração e transporte de

cargas. A seguir serão discutidos dois tipos de dispositivos baseados na interface D/A: heterojunção em bicamada e heterojunção de volume.

### Heterojunção em bicamada

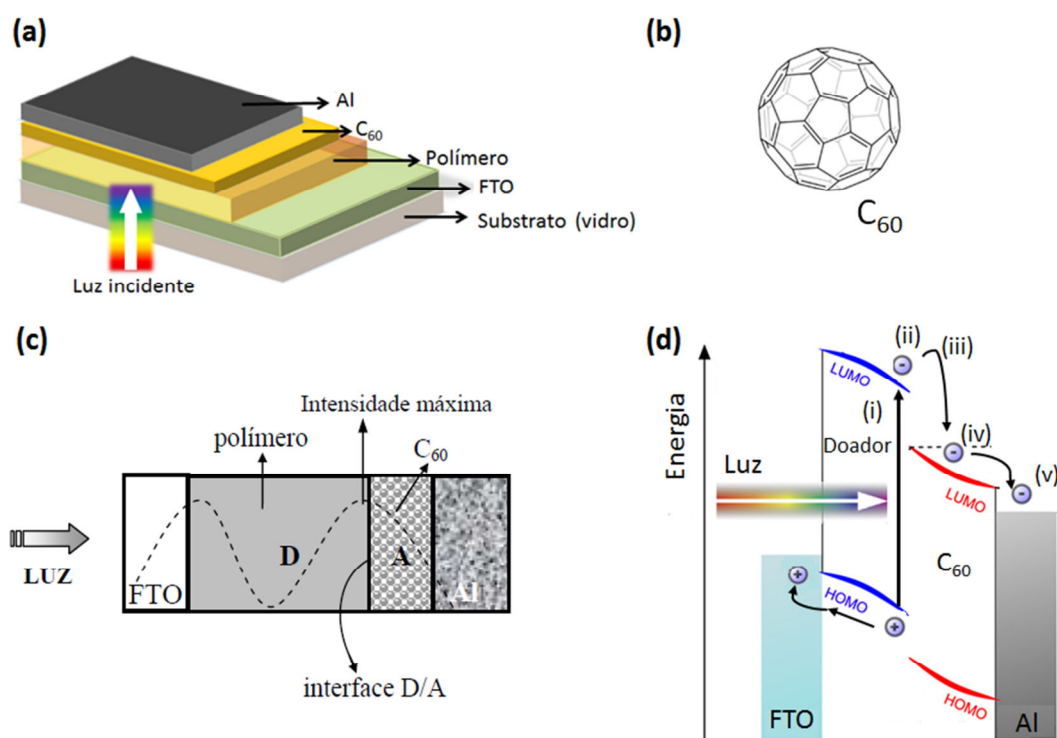
Uma das primeiras investigações de dispositivos fotovoltaicos orgânicos foi reportada em 1959 quando um único cristal de antraceno<sup>7</sup> foi estudado. A célula solar baseada nesse material exibiu tensão de circuito aberto igual a 0,2 V e eficiência extremamente baixa [41]. Apesar de vários anos de intensa pesquisa, a eficiência de conversão de potência de dispositivos baseados em um único material orgânico continuava abaixo de 0,1 %.

Uma revolução na área de pesquisa aconteceu em 1986 quando Tang usou pela primeira vez o conceito de heterojunção em uma configuração bicamada que resultou na eficiência de aproximadamente 1 % [42]. Um dispositivo bicamada é construído usando dois materiais orgânicos com diferentes valores de eletroafinidade: um desses materiais é doador de elétrons e o outro, aceitador. A melhoria na eficiência é devido a dissociação de éxcitons na interface D/A. Os éxcitons que difundem nessa interface submetem-se a um eficiente processo de transferência de carga: os elétrons são transferidos do material doador para o material aceitador e então, as cargas livres são coletadas pelos respectivos eletrodos. Um dos materiais aceitadores de elétrons mais comumente utilizado neste tipo de dispositivo é o fulereno C<sub>60</sub> [43]. Trata-se de uma molécula composta por 60 átomos de carbono, excelente aceitadora de elétrons e que pode ser sublimada sobre a camada doadora. Verificou-se que a transferência de elétrons do polímero conjugado para o C<sub>60</sub> é um processo muito rápido e ocorre num intervalo de tempo da ordem de picossegundos [44]. Esse processo é mais rápido do que qualquer processo de recombinação ou decaimento. A **Figura 1.19 (a)** ilustra a estrutura sanduíche de um dispositivo bicamada do tipo polímero/C<sub>60</sub> e a **Figura 1.19 (b)** mostra a estrutura molecular do fulereno. A **Figura 1.19 (c)** ilustra a distribuição da intensidade luminosa dentro do dispositivo FTO/polímero/C<sub>60</sub>/Al e a **Figura 1.19 (d)** ilustra o processo de transferência de carga que ocorre na interface D/A. Os éxcitons

---

<sup>7</sup> Antraceno é um hidrocarboneto aromático policíclico com fórmula química igual a C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>.

formados por excitação óptica (i) no material doador difundem até encontrar a interface D/A (ii). O elétron é transferido para a molécula de  $C_{60}$ , enquanto o buraco permanece no material doador (iii). O elétron é transportado por *hopping* entre moléculas de  $C_{60}$  (iv), assim como os buracos são transportados no material doador, até serem coletados pelos respectivos eletrodos (v).



**Figura 1.19** – (a) Estrutura sanduíche de um dispositivo bicamada do tipo polímero/ $C_{60}$ , (b) estrutura molecular do fulereno  $C_{60}$ , (c) esquema da distribuição de intensidade luminosa dentro do dispositivo e (d) diagrama de energia representando a transferência de elétrons para o  $C_{60}$  e buracos para o polímero, após a dissociação do éxciton. Figuras (c) e (d) adaptadas das ref. [16] e [45], respectivamente.

A linha pontilhada na **Figura 1.19 (c)** indica um esquema da distribuição da intensidade luminosa dentro do dispositivo com um nodo no eletrodo metálico. A otimização das espessuras neste sistema bicamada é determinante para um bom desempenho da célula solar, tendo influência direta na fotocorrente. Para se obter a eficiência máxima de conversão, o máximo da intensidade de luz deve se localizar próximo à interface de dissociação dos éxcitons (interface D/A). Na referência [46] é apresentado um modelo que demonstra a distribuição do campo óptico dentro de um dispositivo em bicamada do polímero PEOPT com  $C_{60}$ . Essa distribuição varia com a

espessura das camadas dos materiais doador e aceitador. Considerando a espessura do PEOPT constante, foram testadas diferentes espessuras de  $C_{60}$  e o maior aproveitamento de luz na interface D/A ocorre quando a espessura do fulereno é em torno de 30 nm.

O principal fator que limita a eficiência dos dispositivos em bicamada é a espessura da camada fotossensível, que por sua vez, está relacionada com o baixo comprimento de difusão do éxciton para polímeros semicondutores. Por essa razão, durante muitos anos as eficiências permaneceram em torno de 1%. Recentemente, várias estratégias foram desenvolvidas para superar esse limite em dispositivos bicamada. Uma delas é a síntese de novos materiais a partir de grupos funcionais com diferentes propriedades. Canestraro *et al.*[47] sintetizaram um novo polímero por meio de copolimerização, chamado de PFTBT, composto por segmentos do tipo doador-aceitador-doador (D-A-D) ao longo da cadeia polimérica. Nesse artigo, além de demonstrarem dispositivos de PFTBT em bicamada com  $C_{60}$  exibindo  $\eta = 1\%$ , os autores mostram que as unidades alternadas D-A-D do PFTBT resultaram em um baixo valor de  $E_g$  ( 1,93 eV). Seguindo essa mesma linha de pesquisa, Yamamoto *et al.* [48] reportaram eficiência máxima de  $\eta = 2,4\%$  para dispositivos em bicamada compostos por uma série de novos copolímeros do tipo doador-aceitador baseados em cadeias alternadas de unidades de fluoreno-tiofeno e fenileno-tiofeno.

Outra estratégia para melhorar a eficiência dos dispositivos é submeter a camada polimérica a tratamentos térmicos. Macedo e colaboradores demonstram que o tratamento térmico a 200 °C em filmes de um copolímero composto por unidades de fluoreno-bitiofeno resultou no aumento de  $\eta = 0,4\%$  para  $\eta = 2,8\%$ . Essa melhoria na eficiência é atribuída ao aumento da mobilidade de buracos desse copolímero em seis ordens de grandeza com o tratamento térmico [49].

Dispositivos em bicamada com  $C_{60}$  também podem ser fabricados em substratos flexíveis [50],[51]. Na referência [51], além dos dispositivos apresentarem  $\eta = 2,27\%$ , o eletrodo transparente utilizado é um filme fino de nanocompósitos de polianilina e nanotubos de carbono.

O fulereno  $C_{70}$ , um derivado do  $C_{60}$ , também tem sido empregado como camada aceitadora de elétrons em dispositivos bicamada. Huang *et al.* [52] comparou dispositivos fabricados com os dois fulerenos em bicamada com o copolímero

PCPDTTBT e demonstrou que a absorção mais ampla do C<sub>70</sub> em relação ao C<sub>60</sub> duplicou o valor de J<sub>sc</sub>, resultando no aumento de  $\eta = 0,56\%$  para  $\eta = 1,17\%$ .

Até a presente data, um dos mais altos valores de eficiência em dispositivos bicamada do tipo polímero/fulereno foi reportado por Kekuda *et al.* [53]. Nesse artigo, a interface otimizada do polímero F8T2 com o C<sub>70</sub> resultou em  $\eta = 3,4\%$  devido a maior rugosidade do filme polimérico. Com a evaporação da camada de C<sub>70</sub>, obteve-se maior área de contato interfacial D/A, favorecendo a dissociação de éxcitons.

Outra forma de aumentar a dissociação de éxcitons pode ser obtida a partir da mistura do material doador e aceitador numa mesma camada. Dessa maneira, as interfaces D/A são distribuídas em todo o volume da camada fotossensível. Dispositivos baseadas nessa mistura são conhecidos como dispositivos em heterojunção de volume (BHJ)<sup>8</sup>.

### Heterojunção de Volume

A solução para aumentar a eficiência de células solares orgânicas surgiu com uma drástica mudança na morfologia da camada ativa em relação aos dispositivos em bicamada. Em 1995, dois grupos de pesquisa independentes reportaram pela primeira vez células solares baseadas na mistura de um material doador e um aceitador de elétrons [54],[55]. Na referência [54], Heeger e colaboradores usaram como material doador o polímero MEH-PPV e como aceitador, um fullereno solúvel derivado do C<sub>60</sub> chamado PCBM ([6,6]-fenil- ácido butírico C61-metil-éster). Esses dispositivos exibiram  $\eta = 1,5\%$ , valor que representa um aumento de 50% em comparação com a primeira célula de heterojunção em bicamada reportada por Tang. Friend *et al.* [55] relataram dispositivos em estrutura semelhante, porém, a heterojunção era composta por dois polímeros, um doador (MEH-PPV) e o outro aceitador de elétrons (CNPPV).

As células solares orgânicas baseadas na heterojunção BHJ têm sido o foco de inúmeras pesquisas devido às vantagens de fácil processabilidade e ao maior número de interfaces doador/aceitador distribuídas em todo o volume da camada. Dentre os materiais empregados em dispositivos BHJ, uma das combinações mais promissoras é

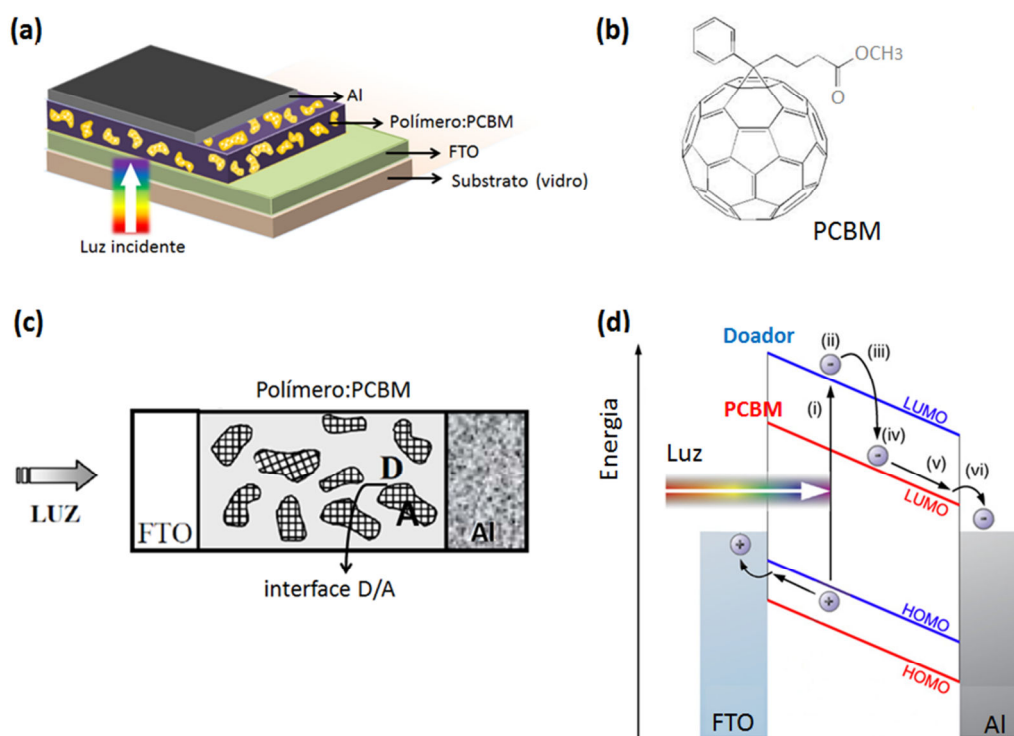
---

<sup>8</sup> BHJ é o acronismo para *Bulk Heterojunction*.



a blenda do polímero conjugado poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) com o fulereno (PCBM). Dispositivos otimizados baseados nessa mistura apresentaram  $\eta = 5\%$  [56].

A **Figura 1.20 (a)** ilustra a estrutura sanduíche de um dispositivo heterojunção de volume baseado na mistura de um polímero com moléculas de PCBM e a **Figura 1.20 (b)** mostra a estrutura molecular do fulereno.



**Figura 1.20** - (a) Estrutura sanduíche de um dispositivo heterojunção de volume baseado na mistura polímero:PCBM, (b) estrutura molecular do fulereno PCBM (fórmula molecular:  $C_{72}H_{14}O_2$ ), (c) esquema da distribuição de interfaces D/A no volume da camada fotossensível, (d) diagrama de energia representando a transferência de elétrons para o PCBM e buracos para o polímero, após a dissociação do éxciton. Figuras (c) e (d) adaptadas das ref. [8] e [45], respectivamente.

A **Figura 1.20 (c)** ilustra várias interfaces D/A distribuídas em todo o volume da camada fotossensível, aumentando a superfície de contato entre os materiais. Na **Figura 1.20 (d)** está representado o processo de transferência de carga que ocorre nas interfaces D/A nesse tipo de heterojunção: os éxcitons formados por excitação óptica (i) no material doador difundem até encontrar a interface D/A (ii). Ocorre a dissociação do éxciton devido a transferência do elétron para a molécula de PCBM, enquanto o buraco permanece no material doador (iii). O elétron é transportado por *hopping*

entre moléculas de PCBM (iv e v) até ser coletado pelo eletrodo, assim como os buracos são transportados no material doador, gerando a fotocorrente (vi).

O controle da morfologia dos materiais doador e aceitador é um problema chave para o entendimento desses dispositivos uma vez que a separação de cargas ocorre na interface D/A. O transporte eficiente de cargas para os eletrodos também depende da morfologia dos materiais. Vários estudos demonstram diferentes técnicas desenvolvidas para controlar a morfologia de filmes orgânicos: escolha apropriada dos solventes [57]; taxa de evaporação do solvente [58],[59]; tratamentos térmicos [60],[61]; aquecimento de bicamadas [62] e adição de aditivos [63],[64]. Estes procedimentos promovem a formação de segregação de fase que resulta em melhores desempenhos de dispositivos fotovoltaicos. Para se obter dispositivos eficientes baseados na heterojunção de um material doador aceitador de elétrons, a separação de fase destes materiais deve favorecer a dissociação de éxcitons criando interfaces D/A em escala nanométrica [65]. Se o material doador e o aceitador estão misturados de forma que a escala da separação de fase é na ordem do comprimento de difusão do éxciton, a superfície interfacial onde ocorre a dissociação de éxcitons é maximizada. Além disso, o transporte de cargas eficiente desses dispositivos depende da formação de um caminho condutor de elétrons e de um caminho condutor de buracos até os respectivos eletrodos. [66].

Em função da intensa pesquisa nessa área, as células solares orgânicas baseadas na heterojunção de volume já atingiram eficiências próximas de 10% [67]. Uma das maiores eficiências obtidas para dispositivos tendo como material aceitador de elétrons PCBM é de  $\eta = 7,4\%$ , no qual o material doador é o polímero PTB7 [68].

Recentemente, foi desenvolvido um fulereno também derivado do  $C_{60}$ , conhecido por ICBA (indeno- $C_{60}$ -bis-aduto, fórmula molecular:  $C_{78}H_{16}$ ), que têm apresentado resultados promissores em dispositivos de heterojunção de volume. Quando comparado com dispositivos baseados na mistura de P3HT:PCBM construídos nas mesmas condições, a mistura P3HT:ICBA exibiu melhora no valor de  $V_{oc}$  de 0,58 V para 0,84 V, resultando no aumento da eficiência de  $\eta = 3,8\%$  para  $\eta = 5,7\%$  [69].

Os próximos capítulos desta tese apresentarão resultados de dispositivos fotovoltaicos baseados nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume construídos com diferentes polímeros. Para cada tipo de dispositivo que será

apresentado, as propriedades ópticas, elétricas, estruturais e morfológicas dos materiais empregados serão correlacionadas com o desempenho dos dispositivos.

## Referências

- [1] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, 2003.
- [2] C. K. Chiang, C. R. Finche, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lois, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098.
- [3] K. A. J. Epstein, *Handbook of Conducting Polymers*, editado por T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, New York, 1998.
- [4] Y. Yang, A. J. Heeger, *Nature*, 1994, 372, 344.
- [5] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, *Nature*, 1996, 382, 695.
- [6] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 774.
- [7] M. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature*, 1998, 395, 257.
- [8] C. D. Canestraro, *Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos*, tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [9] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6ª edição, Oxford University Press, 1999.
- [10] I. Perepichka, *Handbook of Thiophene-based materials*, John Wilwy & Sons Ltd., 2009.
- [11] W. Brütting, C. Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*, 2ª edição, Wiley-VCH, 2012.
- [12] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, Springer-Verlag Berling Heidelberg, New York, 1978.
- [13] S. D. Baranovskii, H. Cordes, F. Hensel, G. Leising, *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 7934.
- [14] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev. B*, 1960, 103, 51.
- [15] S. D. Baranovskii, *Charge Transport in Disordered Organic Solids with Applications in Electronics*, 2006, John Wiley & Sons, Inc.
- [16] L. S. Roman, *Organic Photodiodes*, tese de doutorado No. 619, Linköping University, 2000.
- [17] K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater*, 2004, 16, 4533.

- [18] P. G. Nicholson, F. A. Castro, *Nanotechnology*, 2010, 21, 492001.
- [19] S. S. Sun, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics – Mechanisms, Materials and Devices*, Taylor & Francis Group, 2005.
- [20] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Phot.*, 2012, 6, 153.
- [21] S. Günes, H. Neugebauer, N. Sariciftci, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 1324.
- [22] M. G. Harrison, J. Grüner, G. C. W. Spencer, *Phys. Rev. B*, 1997, 55, 7831.
- [23] H. Spanggaard, F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cel.*, 2004, 83, 125.
- [24] G.G. Malliaras, J.R. Salem, P.J. Brock, C. Scott, *J. Appl. Phys.*, 1998, 84, 1583.
- [25] M. C. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 789.
- [26] Klaus Petritsch, *Organic Solar Cell Architectures*, tese de doutorado, Cambridge and Graz, 2000.
- [27] A. Moliton, J. M. Nunzi, *Polym. Int.*, 2006, 55, 583.
- [28] T. Kietzke, *Solar cells based on novel nanostructured blends of semiconducting polymers*, tese de doutorado, Institut für Physik, Universität Potsdam, 2005.
- [29] M. A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic, New York, 1970.
- [30] M. Koehler, *Modelação das Propriedades Elétricas de Dispositivos de Polímeros Conjugados*, tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.
- [31] M. Pope, C. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystal and Polymers*, Oxford University Press, 1999.
- [32] P. W. M. Blom, M. J. M.de Jong, J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.*, 1996 68, 3308.
- [33] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P.J. Brock, C. Scott, *Physical Review B*, 1998, 58, R13411.
- [34] N. F. Mott, R. W. Gurney, *Electronic Process in Ionic Crystals*, O.U.P. New York, 1940.
- [35] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley., D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys.*, 1997, 82, 6326.
- [36] M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 9281.
- [37] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2ª edição, Wiley-Interscience, New York, 1981.

- [38] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca, *Nature Mater.*, 2009, 8, 904.
- [39] B. P. Rand, P. D. Burk, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, 2007, 75, 115327.
- [40] P. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [41] H. Kallmann, M. Pope, *J. Phys. Chem.*, 1959, 30, 585.
- [42] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48, 183.
- [43] H. W. Kroto, J.R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, 318, 162.
- [44] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 1992, 258, 1474.
- [45] C. Deibel, V. Dyakonov, *Rep. Prog. Phys.*, 2010, 73, 096401.
- [46] L. L. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.* 1999, 86, 487.
- [47] C. D. Canestraro, P. C. Rodrigues, C. F. N. Marchiori, C. B. Scheneider, L. Akcelrud, M. Koehler, L. S. Roman, *Sol. Energy Mater. Sol. Cel.*, 2011, 95, 2287.
- [48] N. A. D. Yamamoto, L. L. Lavery, B. F. Nowacki, I. R. Grova, G. L. Whiting, B. Krusor, E. R. de Azevedo, L. Akcelrud, A.C. Arias, L. S. Roman, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 18641.
- [49] A. G. Macedo, C. F. N. Marchiori, I. R. Grova, L. Akcelrud, M. Koehler, L. S. Roman, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98, 253501.
- [50] N. A. D. Yamamoto, L. F. Lima, R. E. Perdomo, R. Valaski, V. L. Calil, A. G. Macedo, M. Cremona, L. S. Roman, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, 572, 73.
- [51] R. V. Salvatierra, C. E. Cava, L. S. Roman, A. J. G. Zarbin, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 1490.
- [52] J. H. Huang, K. C. Li, D. Kekuda, H. H. Padhy, H. C. Lin, K. C. Ho, C. W. Chu, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 3295.
- [53] D. Kekuda, J. H. Huang, K. C. Ho, C. W. Chu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 2764.
- [54] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, 1995, 270, 1789.
- [55] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, 1995, 376, 498.

- [56] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15, 1617.
- [57] S. Nilsson, A. Bernasik, A. Budkowski, E. Moons, *Macromolecules*, 2007, 40, 8291
- [58] J. J. M. Halls, A. C. Arias, J. D. MacKenzie, W. Wu, M. Inbasekaran, E. P. Woo, R. H. Friend, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 498.
- [59] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature Mater.*, 2005, 4, 864.
- [60] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen, V. Dyakonov, *Nanotechnology*, 2004, 15, 1317.
- [61] L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 1071.
- [62] K. Kim, J. Liu, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 181911
- [63] C. V. Hoven, X. D. Dang, R. C. CoFin, J. Peet, T. Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, 2010, 22, E63.
- [64] I. J. No, P. K. Shin, S. Kannappan, P. Kumar, S. Ochiati, *Appl. Phys. Research*, 2012, 4, 83.
- [65] A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. Stevenson, J. J. M. Halls, M. Inbasekaran, E. P. Woo, D. Richards, R. H. Friend, *Macromolecules*, 2001, 34, 6005.
- [66] C. R. McNeill, S. Westenhoff, C. Groves, R. H. Friend, N. C. Greenham, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 19153.
- [67] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao, *Nat. Photon.*, 2012, 6, 591.
- [68] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.*, 2010, 22, E135.
- [69] Y. He, H. Y. Chen, J. Hou, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 1377.

## Capítulo 2 - Dispositivos Fotovoltaicos em Estrutura Heterojunção em Bicamada

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e discussões sobre dispositivos fotovoltaicos construídos em estrutura bicamada usando como camada fotossensível copolímeros baseados em unidades de fluoreno e tiofeno. O primeiro material a ser discutido trata-se de um polímero comercial (F8T2) e serão estudados os efeitos de espessura no funcionamento dos dispositivos em bicamada com o fulereno  $C_{60}$ . Serão apresentados também resultados deste mesmo material em estrutura bicamada de dispositivos fabricados em substratos flexíveis.

Em seguida, será analisada uma série de três copolímeros nos quais a quantidade de tiofenos é sistematicamente variada. Objetiva-se investigar como são afetadas as propriedades ópticas, elétricas e morfológicas dos dispositivos ao acrescentarmos 1, 2 ou 3 unidades de tiofeno na cadeia do monômero.

### 2.1 Procedimentos Experimentais

Todos os dispositivos apresentados neste capítulo foram confeccionados em estrutura “sanduíche”: as camadas orgânicas fotossensíveis são dispostas entre dois eletrodos. O primeiro eletrodo que atua como ânodo, responsável pela coleta de buracos, é depositado sobre um substrato de vidro e tem a seguinte composição: uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e uma camada fina do polímero poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonado) (PEDOT:PSS). O polímero condutor PEDOT dopado com PSS apresenta uma alta condutividade para buracos e é empregado com o propósito de diminuir a altura de barreira de energia entre a camada fotossensível e o FTO, facilitando a coleta dos portadores de carga. Estas camadas são finas e transparentes e, portanto, permitem a entrada de luz no dispositivo. As camadas fotossensíveis compostas por filmes de copolímeros são depositadas por centrifugação (*spin coating*) a partir de soluções em solventes orgânicos como o clorofórmio ou clorobenzeno. A concentração dessas soluções e parâmetros de deposição como velocidade e tempo de rotação são determinados de

acordo com a espessura de filme desejada. Em seguida, a molécula de  $C_{60}$  foi depositada sobre a estrutura FTO/PEDOT:PSS/copolímero por evaporação a vácuo com o auxílio de uma máscara para definir a área coberta pelo fullereno. O segundo eletrodo é composto por uma camada de alumínio (Al) que atua como cátodo, responsável pela coleta de elétrons e é depositada por evaporação a vácuo sobre máscaras que definem as áreas dos dispositivos. Todas essas etapas de construção foram realizadas no Laboratório de Dispositivos NanoEstruturados (DiNE), departamento de Física, UFPR.

Os espectros de absorção dos filmes de polímero depositados sobre quartzo foram obtidos com o espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-VIS NIR2101 localizado no laboratório do Grupo de Química de Materiais (GQM) do Departamento de Química da UFPR. A caracterização morfológica dos filmes por Microscopia de Força Atômica foi realizada com o microscópio Shimadzu modelo SPM 9500-J3 localizado no Departamento de Física da UFPR. As medidas de espessuras dos filmes e todas as caracterizações fotovoltaicas foram realizadas no Laboratório de Dispositivos NanoEstruturados (DiNE) fazendo uso dos seguintes equipamentos: os valores de espessura foram determinadas utilizando um perfilômetro DekTak 3 da Veeco; para as medidas de IPCE foram utilizadas uma lâmpada de xenônio Oriel 6902 com potência máxima de 150 W acoplada a um monocromador Oriel 77700 e um picoamperímetro Keithley 6487 com fonte de tensão. A simulação solar (curvas  $J-V$ ) foi realizada fazendo uso de um filtro de massa de ar AM 1.5 com iluminação de  $100 \text{ mW/cm}^2$  da mesma lâmpada de xenônio Oriel 6902. Medidas de resistência de filme foram realizadas no sistema de quatro pontas da Jandel modelo RM3, localizado no laboratório do Grupo de Química de Materiais (GQM) do Departamento de Química da UFPR.

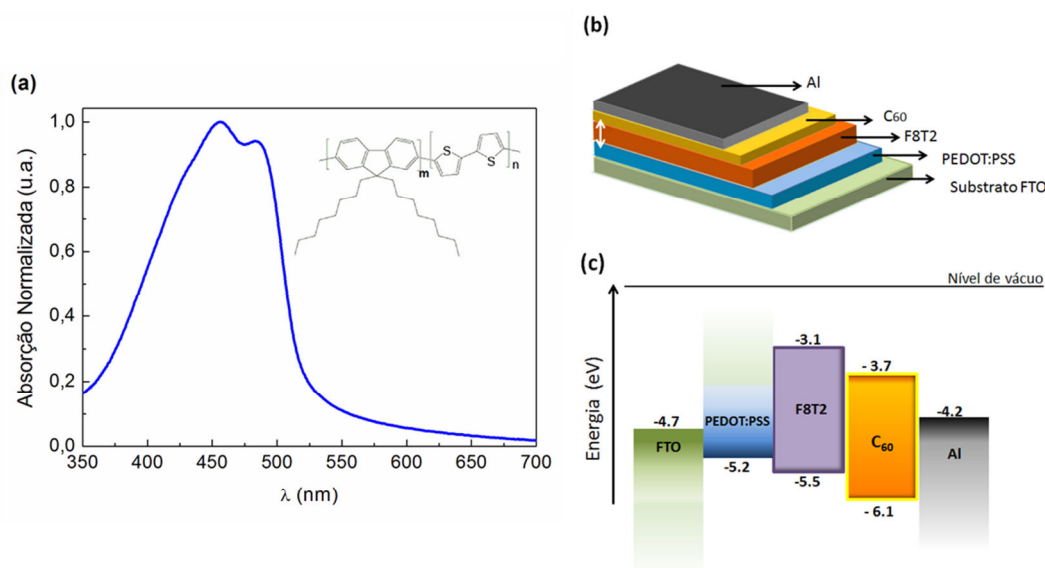


## 2.2 Dispositivos bicamada F8T2\C<sub>60</sub>

Nesta secção, será apresentada a caracterização de dispositivos fotovoltaicos baseados no polímero F8T2 (poli[9,9'-dioctil-fluoreno-cotiofeno]), cuja estrutura molecular é composta por unidades de fluoreno ligadas a duas unidades de tiofeno conforme ilustra o *inset* na **Figura 2.1 (a)**. Poli-fluorenos, poli-tiofenos e seus derivados são polímeros conjugados amplamente estudados para aplicações em eletrônica orgânica [1- 4]. Os poli-fluorenos apresentam estabilidade química e térmica, são solúveis em vários solventes orgânicos e são materiais transportadores de cargas positivas [5- 7], porém sua alta energia de banda proibida (em torno de 3 eV) torna sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos limitada. Por outro lado, politiofenos e seus derivados são materiais promissores para tal aplicação pois apresentam menor energia de banda proibida (em torno de 2 eV) e valores altos de mobilidade [8]. A inserção de unidades de tiofeno em cadeias de fluoreno reduz a energia de banda proibida de 3 eV para em torno de 2.4 eV [9], facilitando sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

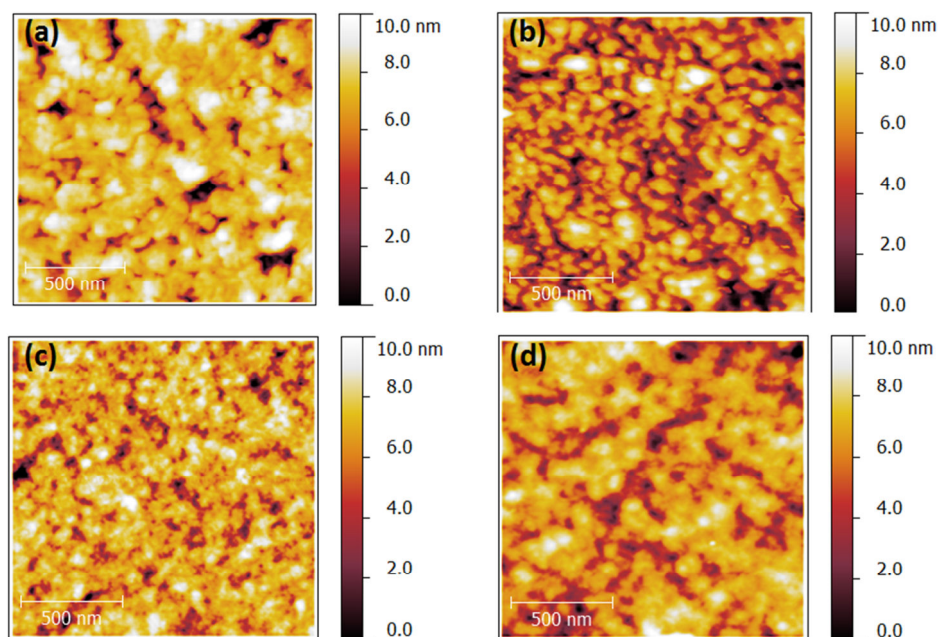
O material F8T2, comercializado pela Aldrich, é um copolímero em bloco e apresenta massa molar numérica média (Mn) de 20.000 g/mol e níveis de energia LUMO e HOMO de 3,1 eV e 5,5 eV, respectivamente, resultando em uma energia de banda proibida (gap) de 2,4 eV. Sendo assim, a absorção em filme deste material abrange a região do visível de 400 nm a 500 nm, apresentando picos em torno de  $\lambda = 450$  nm e  $\lambda = 480$  nm, como pode ser observado na **Figura 2.1 (a)**. Os dispositivos foram construídos da seguinte forma: a dispersão aquosa de poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(4-estireno sulfonado) (PEDOT:PSS) foi filtrada e depositada sobre os substratos de FTO sobre vidro por centrifugação a 6000 rpm durante 60 segundos, resultando em filmes com espessura média de 40 nm. Após a deposição, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico a uma temperatura de 100°C por 15 minutos para evaporação do solvente. Os filmes de F8T2 foram depositados sobre os substratos de FTO/PEDOT:PSS por centrifugação a partir de soluções em clorobenzeno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) com concentrações variando de 3 a 7.5 mg/mL para se obter espessuras de 18, 30, 40 e 60 nm. Para todas as amostras, o tempo e a velocidade de centrifugação foram mantidos constantes: 60 segundos e 900 rpm, respectivamente. Em seguida, os filmes foram submetidos ao tratamento térmico a 100° C durante 15

minutos em vácuo. Os dispositivos foram finalizados com a evaporação de uma camada de 30 nm de C60 e 100 nm de alumínio. A estrutura sanduíche dos dispositivos é ilustrada na **Figura 2.1 (b)** e os níveis de energia do F8T2 e C<sub>60</sub>, assim como os valores de função trabalho dos eletrodos estão ilustrados na **Figura 2.1 (c)**.



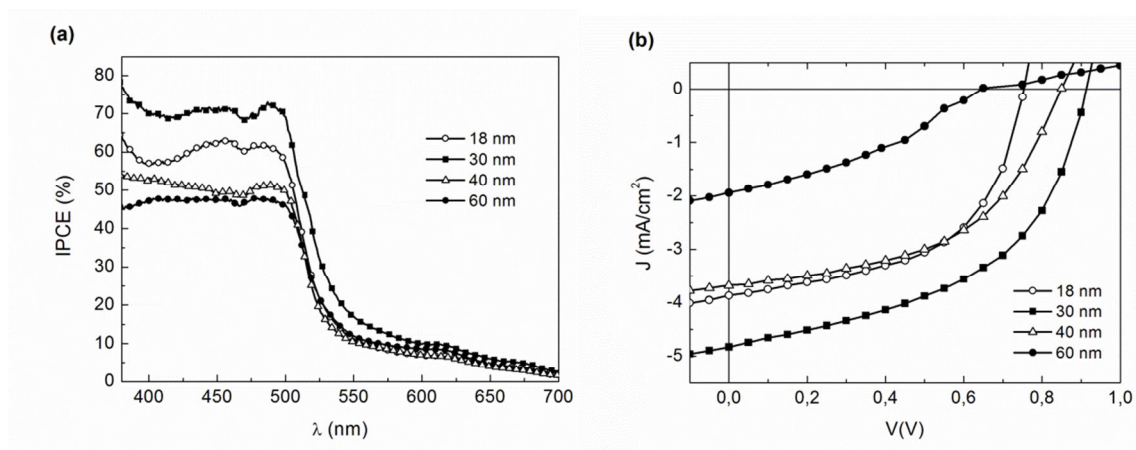
**Figura 2.1** - (a) Espectro de absorção do filme de F8T2 depositado sobre quartzo e estrutura molecular do polímero F8T2 (inset). (b) Estrutura do dispositivo bicamada FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C<sub>60</sub>/Al com espessura variável da camada de F8T2. (c) Diagrama de níveis de energia para o F8T2 e C<sub>60</sub> e os eletrodos FTO, PEDOT:PSS, e Al com seus respectivos valores de função trabalho.

Na **Figura 2.2** são apresentadas imagens de Microscopia de Força Atômica da superfície dos filmes de F8T2 depositados sobre substratos de vidro/FTO/PEDOT:PSS com espessuras de (a) 18 nm, (b) 30 nm, (c) 40 nm e (d) 60 nm. Pode-se observar morfologias semelhantes para as espessuras de 30, 40 e 60 nm. No entanto, o filme de 18 nm apresenta vales mais profundos, indicando que a formação de filme neste caso não é tão homogênea quanto para as outras espessuras.



**Figura 2.2** - Morfologia da superfície dos filmes de F8T2 depositados sobre substratos de vidro/FTO/PEDOT:PSS para cada espessura investigada: (a) 18 nm, (b) 30 nm, (c) 40 nm e (d) 60 nm. A área de varredura é de  $1,5\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$ .

Os dispositivos fotovoltaicos foram caracterizados por medidas de resposta espectral (IPCE) e de densidade de corrente em função da tensão aplicada (curvas  $J$ - $V$ ) sob iluminação de  $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$  com filtro AM 1.5. A **Figura 2.3 (a)** apresenta a resposta espectral dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C<sub>60</sub>/Al para as diferentes espessuras do polímero: 18, 30, 40 e 60 nm. As curvas de eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos estão de acordo com o espectro de absorção do F8T2: o melhor aproveitamento de luz ocorre na região de 400 a 500 nm do espectro visível. A comparação dos valores máximos de IPCE para cada espessura do F8T2 mostra que a eficiência de foto-conversão é maior para o dispositivo com camada ativa de 30 nm: o valor máximo de IPCE é em torno de 70% sob iluminação monocromática de  $\lambda = 450\ \text{nm}$ . Dispositivos compostos por camadas mais espessas de F8T2 apresentam máximo valor de IPCE em torno de 50%. Apesar de camadas mais espessas absorverem mais luz, a intensidade de luz na interface polímero/fulereno é mais baixa comprometendo a dissociação de éxcitons na interface [10].



**Figura 2.3** - (a) Eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C<sub>60</sub>/Al com diferentes espessuras da camada de F8T2. (b) Curvas características (*J-V*) sob iluminação AM 1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup> para os mesmos dispositivos de (a).

As curvas *J-V* sob iluminação de 100 mW/cm<sup>2</sup> são apresentadas na **Figura 2.3 (b)** e os parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir dessas curvas estão organizados na **Tabela 2.1**. A dependência da eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) corrobora com os resultados de IPCE. O dispositivo composto pela camada ativa de F8T2 com 30 nm de espessura apresentou  $J_{sc} = 4,79 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,91 \text{ V}$ , fator de preenchimento de 50% e  $\eta = 2,10\%$ .

**Tabela 2.1** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos bicamada FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C<sub>60</sub>/Al com espessura variável da camada ativa (F8T2).

Espessura F8T2 (nm)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
18 ± 5	3,84	0,75	54	1,60
30 ± 2	4,79	0,91	50	2,10
40 ± 2	3,65	0,85	50	1,55
60 ± 4	1,97	0,65	34	0,43

Conforme mostra a **Figura 2.3 (b)**, o dispositivo composto pela camada de F8T2 de 60 nm apresentou desempenho inferior quando comparado às outras espessuras. Dispositivos com camadas ativas mais grossas têm a eficiência comprometida pelo transporte devido a maior resistência da camada como pode ser visto claramente no formato da curva *J-V*. Com base no diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico discutido no capítulo 1, foi possível calcular a resistência em série  $R_s$  do circuito equivalente. A resistência em série ( $R_s$ ) aumenta com a espessura do F8T2. Para o filme de 30 nm o valor de  $R_s$  é de  $77 \Omega \text{ cm}^2$ , para 40 nm,  $R_s = 198 \Omega \text{ cm}^2$  e para 60 nm,  $R_s = 445 \Omega \text{ cm}^2$ . No caso da espessura de 18 nm, o valor de  $R_s$  é de  $150 \Omega \text{ cm}^2$ . Este valor não segue o comportamento geral da resistência em função da espessura do polímero o que indica que de fato a formação do filme modifica o transporte de cargas. Neste caso, o filme é mais irregular que os das outras espessuras e portanto, apresenta valor de rugosidade maior.

As propriedades elétricas desses dispositivos também foram investigadas por medidas de densidade de corrente em função da tensão aplicada na ausência de iluminação. O polímero F8T2 e a molécula  $C_{60}$  possuem diferentes valores de eletroafinidade que promovem a dissociação dos éxcitons e a barreira de interface F8T2/  $C_{60}$  é alta o suficiente para impedir a passagem de cargas através da interface, formando altas densidades de carga em cada camada com uma zona de recombinação máxima próxima à interface. Como resultado, há uma densidade de corrente de buracos na camada polimérica e uma densidade de correntes de elétrons na camada de  $C_{60}$  [11]. Como os dispositivos foram confeccionados com dois eletrodos de funções trabalho diferentes ( $\phi_{\text{PEDOT}} \approx 5,2 \text{ eV}$  e  $\phi_{\text{Al}} \approx 4,2 \text{ eV}$ ), um potencial de *built-in* ( $V_{bi}$ ) é estabelecido nas camadas orgânicas na condição de tensão aplicada nula. Para modelar os dados de corrente versus tensão, este potencial intrínscico  $V_{bi}$  deve ser subtraído da tensão aplicada. Conforme relatado na literatura, o potencial  $V_{bi}$  é igual à tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) dos dispositivos em baixas temperaturas [12]. Neste estudo, o  $V_{oc}$  para cada espessura de F8T2 da **Figura 2.3 (b)** é considerado como o  $V_{bi}$ .

A **Figura 2.4 (a)** apresenta os dados experimentais extraídos das curvas *J-V* na ausência de luz dos dispositivos bicamada na forma de densidade de corrente multiplicada pela espessura da camada de copolímero ( $L_p$ ) em função do quadrado da tensão ( $V-V_{bi}$ ) dividida pela espessura  $L_p$ . Os dados estão representados desta maneira

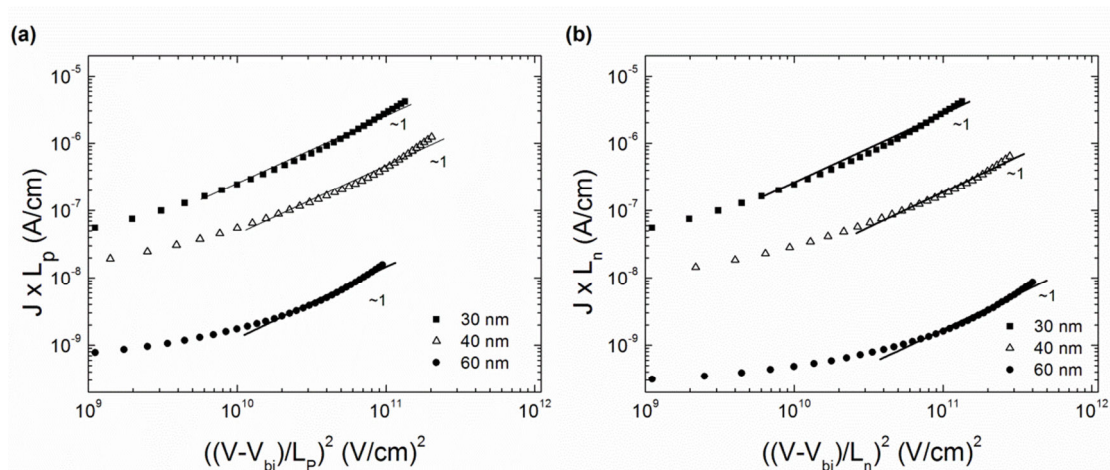
porque de acordo com a equação 2.1 é possível verificar se a dependência de  $J$  em função de  $V$  satisfaz a lei de Mott-Gurney e estimar o valor de mobilidade efetiva de portadores de cargas. Para tanto, o gráfico deve estar em escala log-log e o ajuste linear da curva deve ter coeficiente angular igual a 1.

Observa-se que para as espessuras de 30, 40 e 60 nm os ajustes lineares têm coeficientes angular iguais a 1, caracterizando a Lei de Mott-Gurney do Modelo de Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC) descrito pela equação 2.1.

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_{p(n)} \mu_{p(n),(eff)} \frac{(V - V_{bi})^2}{L_{p(n)}^3} , \quad (2.1)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\varepsilon_{p(n)}$  é a constante dielétrica do polímero (fulereno),  $\mu_{p(n)}$  é a mobilidade de buracos (elétrons) e  $L_{p(n)}$  é a espessura da camada de polímero (fulereno).

Na **Figura 2.4 (b)** são apresentados os mesmos dados experimentais da **Figura 2.4 (a)**, porém, com a densidade de corrente e a tensão aplicada respectivamente multiplicada e dividida pela espessura da camada de  $C_{60}$  ( $L_n = 30$  nm). A partir da equação 2.1 e dos ajustes lineares das curvas das **Figura 2.4 (a)** e **(b)** é possível determinar os valores de mobilidades efetivas dos portadores de cargas positivas, na camada de F8T2 ( $\mu_{p(eff)}$ ), e mobilidades efetivas dos portadores de cargas negativas, na camada de  $C_{60}$  ( $\mu_{n(eff)}$ ). Estes valores e suas respectivas espessuras são apresentados na **Tabela 2.2**. No caso do dispositivo em que a espessura é igual a 18 nm, o coeficiente angular obtido é diferente de 1. Portanto, não foi possível estimar valores de mobilidades efetivas para esta filme pois a espessura é muito fina e o regime de carga espacial não é atingido. O dispositivo com espessura do polímero igual a 30 nm apresentou maiores valores de mobilidade, tanto para as mobilidades efetiva de cargas positivas quanto para as de carga negativa. Essas mobilidades corroboram com os resultados de resistência em série para cada espessura do polímero. A mobilidade efetiva do filme de 30 nm diminuiu a resistência em série, resultando em maior corrente  $J_{sc}$  e conseqüentemente, maior eficiência de conversão de potência.



**Figura 2.4** - Gráficos em escala log-log da densidade de corrente multiplicada pela espessura  $L_p$  (camada de polímero) em função do quadrado da tensão aplicada dividida por  $L_p$  (a) e densidade de corrente multiplicada pela espessura  $L_n$  (camada de  $C_{60}$ ) da camada de  $C_{60}$  em função do quadrado da tensão aplicada dividida por  $L_n$  (b).

**Tabela 2.2** - Valores de mobilidades efetivas dos portadores de cargas positivas ( $\mu_{p(ef)}$ ) e negativas ( $\mu_{n(ef)}$ ) para diferentes espessuras da camada de F8T2.

Espessura (nm)	$\mu_{p(ef)}$ ( $cm^2/V.s$ )	$\mu_{n(ef)}$ ( $cm^2/V.s$ )
$L_p = 30$	$7,6 \times 10^{-6}$	$7,6 \times 10^{-6}$
$L_p = 40$	$5,2 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-6}$
$L_p = 60$	$1,6 \times 10^{-6}$	$0,9 \times 10^{-6}$

A corrente limitada por carga espacial que flui nestes dispositivos é induzida por uma mobilidade de cargas efetivas que depende das espessuras nas respectivas camadas do dispositivo: carga espacial de buracos na camada do F8T2 e carga espacial de elétrons na camada de  $C_{60}$ . Os ajustes lineares da **Figura 2.4** para a espessura fixa de  $C_{60}$  mostram que ambas as camadas a Lei de Mott-Gurney é satisfeita e portanto, o transporte de cargas nestes dispositivos é uma propriedade da interface F8T2/ $C_{60}$ . As mobilidades efetivas de buracos e de elétrons dependem das espessuras das camadas de polímero e de  $C_{60}$ .

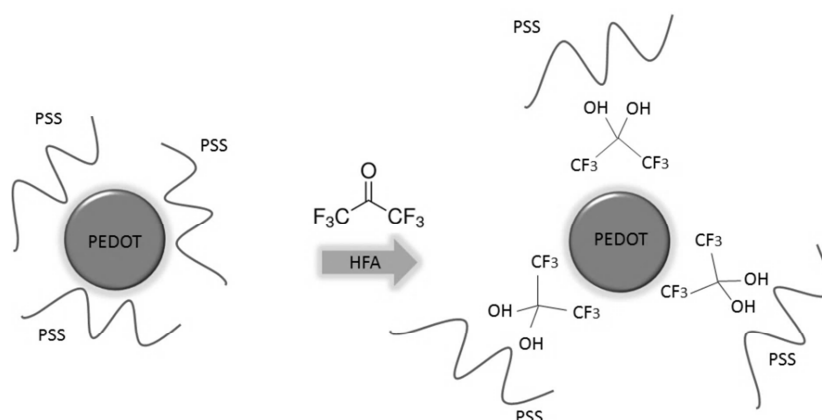
## 2.3 Dispositivos em bicamada com C<sub>60</sub> em substrato flexível

Os polímeros conjugados apresentam a possibilidade de serem usados em dispositivos eletrônicos construídos em substratos flexíveis. A produção de células solares nesse tipo de substrato é compatível com métodos de fabricação mais baratos, em larga escala, possibilitando a instalação de painéis solares em áreas não planas e com maior aproveitamento da absorção de radiação em diferentes ângulos de incidência [13]. No entanto, há muitas dificuldades a serem superadas para então aumentar o uso de substratos flexíveis no desenvolvimento de células solares. Entre esses problemas pode-se citar a baixa flexibilidade do ITO ou FTO e a baixa aderência das camadas ativas poliméricas em substratos flexíveis de ITO ou FTO [14]. Além disso, a resistividade elétrica de filmes de ITO ou FTO depositados nestes substratos é geralmente mais alta quando comparada aos mesmos materiais depositados em substratos de vidro. Nesse sentido, o desenvolvimento de novos substratos flexíveis e transparentes tem atraído grande interesse de pesquisadores. Por exemplo, o poli(eter-imida) (PEI) é um material transparente, amorfo com alta resistência térmica e a solventes como ácidos e álcoois. A temperatura de transição vítrea desse material (217 °C) é mais alta que as dos polímeros normalmente usados como substratos para dispositivos orgânicos, como o poli-tereftalato de etileno (PET), cuja temperatura de transição vítrea é em torno de 70 °C, o que permite a aplicação do PEI em procedimentos industriais e a tratamentos térmicos em temperaturas mais altas [15],[16]. Essa característica viabiliza a produção de filmes transparentes de óxidos, como o ITO, depositados sobre os substratos de PEI [17].

Apesar dos avanços no desenvolvimento de substratos flexíveis, o filme de PEDOT:PSS ainda é amplamente usado como camada intermediária devido a sua alta transmitância no espectro visível e capacidade de melhorar a injeção/coleta de portadores de cargas positivas. No entanto, a resistividade elétrica do filme de PEDOT:PSS sobre substratos flexíveis deve ser reduzida para garantir melhor desempenho dos dispositivos. Há ainda o problema de aderência do PEDOT:PSS ao substrato e também da camada fotossensível ao PEDOT:PSS, fatores que podem resultar em dispositivos com baixa eficiência. Várias técnicas foram desenvolvidas para melhorar a aderência ao PEDOT:PSS e sua resistência de filme, como por exemplo,



tratamentos pós-deposição ou uso de aditivos compostos por glicol ou glicerol [18]. Xia *et al.* [19] reportaram a preparação de filmes de PEDOT:PSS altamente condutores após tratamento com hexafluoroacetona (HFA). Os filmes convencionais de PEDOT:PSS, isto é, sem tratamento, são caracterizados por uma morfologia do tipo casca-núcleo, na qual grande parte do material condutor PEDOT está localizado no núcleo e a casca é composta principalmente por PSS, que é um material isolante, resultando em filmes com resistividade elétrica alta. A hidrólise do HFA com água resulta em um composto altamente anfifílico com um grupo hidrofóbico  $-CF_3$  e dois grupos hidrofílicos  $-OH$ . Os grupos hidrofóbicos podem interagir preferencialmente com o PEDOT hidrofóbico e os grupos  $-OH$ , com as cadeias hidrofílicas PSS. Essas interações originam a melhoria na condutividade do filme [19]. Uma representação esquemática da estrutura inicial do PEDOT:PSS, do processo de hidrólise do HFA e do efeito de reorganização das cadeias poliméricas são indicados na **Figura 2.5**.



**Figura 2.5** - Representação esquemática da estrutura inicial casca-núcleo de PEDOT:PSS; após a hidrólise do HFA a componente hidrofóbica ( $-CF_3$ ) interage com as cadeias de PEDOT enquanto os grupos hidrofílicos ( $-OH$ ) interagem com as cadeias de PSS. Figura adaptada da ref. [20].

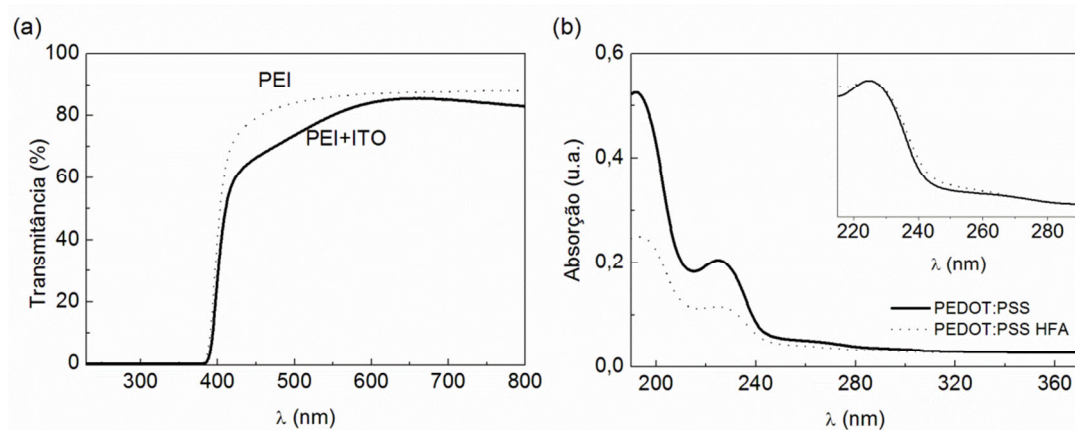
Como os dispositivos fotovoltaicos usando o copolímero F8T2 em bicamada com o  $C_{60}$  apresentaram resultados promissores em termos de eficiência, testou-se seu desempenho fazendo uso de substratos flexíveis de PEI. Para melhorar a condutividade da camada de PEDOT:PSS foi realizado um tratamento com HFA.

Os substratos de ITO depositado sobre PEI foram fabricados no laboratório coordenado pelo professor Marco Cremona do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, conforme os procedimentos reportados na referência [17]. Foram utilizados substratos de PEI de espessura média de 0,1 mm e os filmes de ITO sobre PEI foram produzidos com espessura de 350 nm e resistência de filme de  $10 \Omega/\square$  (ohms por quadrado).

Os filmes de PEDOT:PSS foram depositados por centrifugação a 6000 rpm durante 60 segundos sobre os substratos de PEI/ITO e em seguida foram aquecidos a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas em vácuo. Em seguida, 100  $\mu\text{L}$  de HFA diluído em água na proporção (1:3) foram depositados sobre os filmes de PEDOT:PSS já posicionados em uma placa de aquecimento a  $140^\circ\text{C}$  em atmosfera inerte de nitrogênio. Após estarem secos, os filmes foram resfriados a temperatura ambiente e então lavados com água desionizada e secados novamente a  $140^\circ\text{C}$ . A camada do copolímero F8T2 e a evaporação de  $\text{C}_{60}$  e de Al foram realizadas conforme descrito na seção 2.2. A transmitância dos substratos de PEI e de ITO sobre PEI são apresentadas na **Figura 2.5 (a)**. Como pode ser observado, os filmes de PEI apresentam transparência acima de 80 % entre 460 e 900 nm.

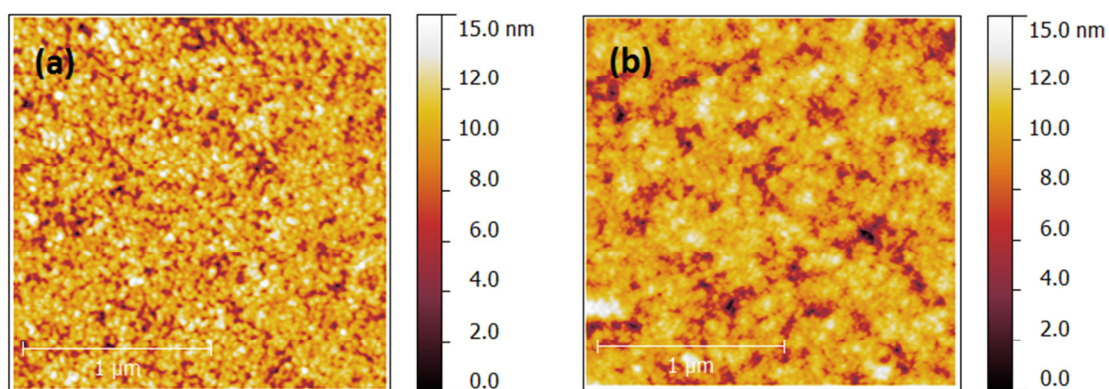
A resistência de filme do PEDOT:PSS foi reduzida de  $7\text{M}\Omega/\square$  para  $40\text{k}\Omega/\square$  após o tratamento com o HFA devido a uma segregação induzida do PSS, o qual representa uma barreira isolante entre os núcleos de PEDOT.

A **Figura 2.6 (b)** apresenta os espectros de absorção de filmes de PEDOT:PSS sem tratamento e tratados com HFA. Apesar de esses dois espectros serem similares, há uma redução na intensidade de absorção do filme de PEDOT:PSS tratado com HFA que pode ser explicada pela redução de PSS no filme após a reação com HFA [19]. Conforme pode ser observado no *inset* da **Figura 2.6 (b)**, que mostra os espectros de absorção normalizados, ocorre um leve aumento da largura à meia altura no espectro do filme tratado com HFA que pode estar relacionado com a expansão da estrutura casca-núcleo do PEDOT:PSS e com a segregação do PSS após o tratamento.



**Figura 2.6** - (a) Transmitância de substratos de PEI e ITO sobre PEI e (b) espectro de absorção de filmes de PEDOT:PSS sem tratamento e tratado com HFA.

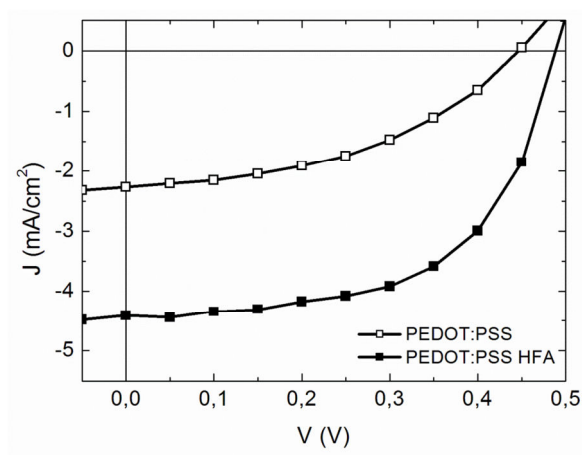
Imagens de morfologia de força atômica dos filmes de PEDOT:PSS antes e depois do tratamento com HFA são apresentadas na **Figura 2.7**. Os valores de rugosidade rms aumentam de 1.6 nm a 2.2 nm após a reação com HFA. A segregação do PSS resulta no aumento do tamanho de grão de domínios de PEDOT e consequentemente, resulta no aumento da rugosidade do filme.



**Figura 2.7** - Morfologia da superfície dos filmes de PEDOT:PSS sem tratamento (a) e tratado com HFA (b). A área de varredura é de  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ .

A **Figura 2.8** apresenta as curvas  $J - V$  obtidas com iluminação igual a  $100 \text{ mW/cm}^2$  de dispositivos construídos na seguinte estrutura: PEI/ITO/PEDOT:PSS/F8T2/C<sub>60</sub>/Al, nos quais o filme de PEDOT:PSS tratado com HFA foi testado e comparado com o mesmo dispositivo, porém, sem o tratamento de HFA. Os parâmetros fotovoltaicos obtidos destas curvas estão organizados na **Tabela 2.3**.

O tratamento com HFA melhorou todos os parâmetros do dispositivo, mas com pequena variação no valor do  $V_{oc}$ . A resistência em série ( $R_s$ ) da amostra tratada com HFA diminuiu consideravelmente de  $67 \Omega \text{cm}^2$  para  $17 \Omega \text{cm}^2$  e o fator de preenchimento aumenta de 44% a 58%, contribuindo para o aumento da eficiência de conversão de potência de 0,45% para 1,30%. No entanto, os valores de  $V_{oc}$  apresentados pelos dois tipos de dispositivos é inferior aos valores típicos encontrados para dispositivos em bicamada preparados com substratos de ITO ou FTO sobre vidro (0,65 a 0,91 V) [21]. Como a espessura do fulereno e do copolímero é a mesma e como nenhuma mudança nos níveis de energia do PEDOT:PSS é esperada após o tratamento com HFA, o decréscimo no  $V_{oc}$  dos dispositivos em substratos flexíveis é atribuído à maior resistividade e maior rugosidade do ITO nos substratos de PEI quando comparado ao ITO em substratos de vidro.



**Figura 2.8** - Curvas características ( $J-V$ ) sob iluminação AM 1.5 de  $100 \text{ mW/cm}^2$  para os dispositivos PEI/ITO/PEDOT:PSS/F8T2/C<sub>60</sub>/Al com filmes de PEDOT:PSS tratado com HFA (■) e sem tratamento (□).

**Tabela 2.3** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos bicamada FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C<sub>60</sub>/Al com PEDOT:PSS tratado com HFA e sem tratamento.

PEDOT:PSS	Espessura F8T2 (nm)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
Sem HFA	30 ± 6	2,30	0,44	44	0,45
Com HFA	30 ± 9	4,44	0,49	58	1,30

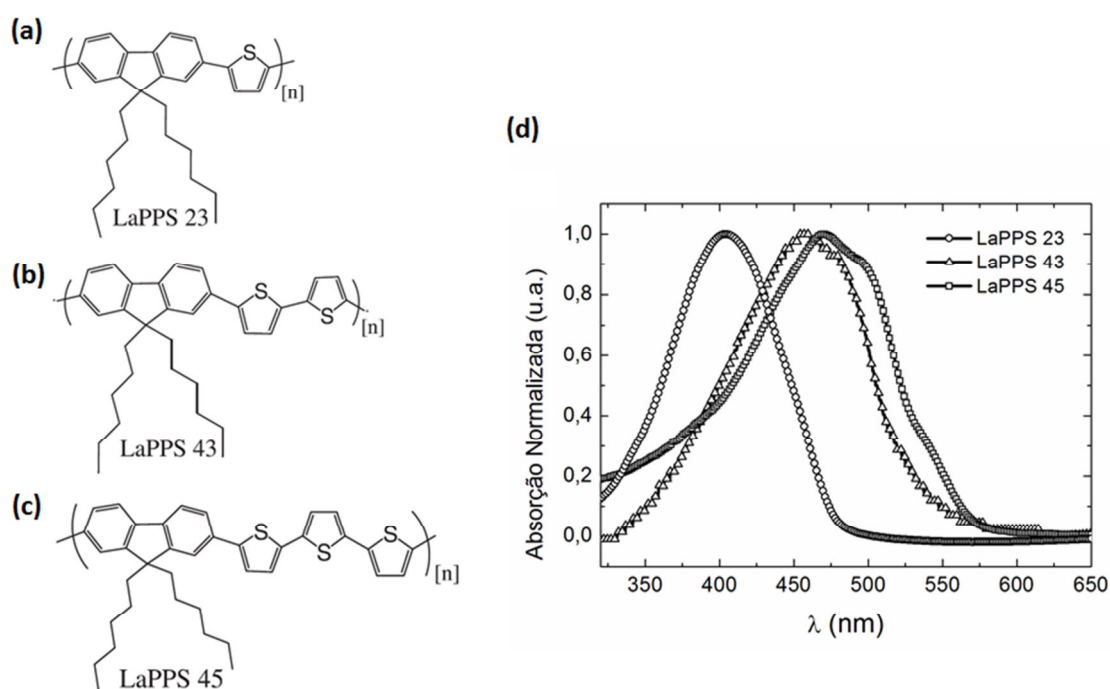
## 2.4 Dispositivos em bicamada com LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45\C<sub>60</sub>

Nesta seção, será apresentada a caracterização de três polímeros sintetizados no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (Dep. de Química – UFPR), os quais tem estruturas compostas por unidades de fluoreno e tiofeno com a quantidade de tiofenos sistematicamente variada. Estes materiais são chamados de LaPPS 23 (composto por unidades de fluoreno-tiofeno), LaPPS 43 (fluoreno-bitiofeno) e LaPPS 45 (fluoreno-tertiofeno) e suas estruturas moleculares estão ilustradas respectivamente nas **Figura 2.9 (a), (b) e (c)**. O objetivo deste estudo é entender como o empacotamento dos materiais e suas propriedades ópticas, elétricas e morfológicas são afetadas ao acrescentarmos 1 ou 2 tiofenos na cadeia do monômero. A caracterização destes polímeros compreende a análise das propriedades citadas acima de filmes destes materiais quando submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Os copolímeros foram preparados via reação de Suzuki conforme metodologia reportada na referência [22]. Os valores de massa molar numérica média (Mn) para o LaPPS 23 é de 27.400 g/mol, para o LaPPS 43, 5.500 g/mol e para o LaPPS45, 2.500 g/mol. A **Figura 2.9 (d)** apresenta o espectro de absorção normalizada para cada um dos copolímeros em filme depositados sobre substratos de quartzo e sem tratamento térmico. Os picos de máxima absorção para o LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 são respectivamente 404 nm, 455 nm e 468nm. Conforme pode ser observado, a inserção

de mais unidades de tiofeno resultou no espectro de absorção do LaPPS 43 e do LaPPS 45 deslocado para o vermelho em relação ao LaPPS23.

A partir do espectro de absorção em função da energia é possível estimar o valor de energia de banda proibida ( $E_g$ ) deste material: ajusta-se uma reta tangente ao princípio da curva de absorção, que corresponde ao valor de  $E_g$ . Os valores de  $E_g$  encontrados para o LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 foram 2,55 eV, 2,20 eV e 2,05 eV, respectivamente. Como pode ser observado diretamente da **Figura 2.9 (d)**, à medida que uma unidade de tiofeno é adicionada ao monômero, as curvas se deslocam para regiões de maiores comprimentos de onda. Essa diminuição da energia de banda proibida pode ser atribuída ao fato de o material com mais unidades de tiofeno possuir maior planaridade devido ao aumento do comprimento de conjugação efetiva da cadeia [24]. Observa-se também que o espectro de absorção do LaPPS 45 apresenta um ombro adicional em torno de 540 nm que os outros copolímeros não apresentam.



**Figura 2.9** - Estrutura molecular dos copolímeros: (a) LaPPS 23, (b) LaPPS 43 e (c) LaPPS 45 e (d) espectro de absorção dos filmes de cada material depositados sobre substratos de quartzo a temperatura ambiente.

Os valores de HOMO foram obtidos por voltametria cíclica e combinando-se estes valores com os valores de  $E_g$ , foi possível estimar os valores de LUMO para cada um dos copolímeros [22], conforme mostra a **Tabela 2.4**.

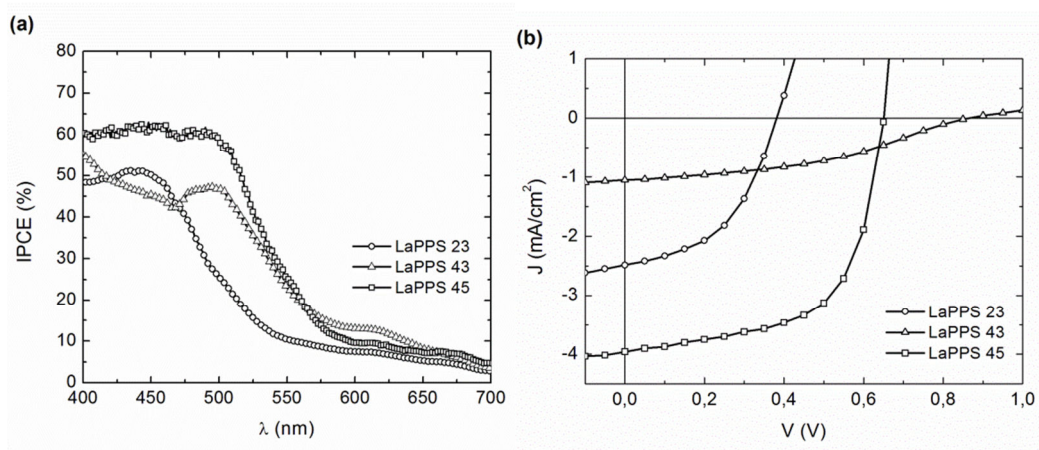
**Tabela 2.4** - Níveis de energia dos copolímeros LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45.

Copolímero	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)
LaPPS 23	- 5,3	-2,75	2,55
LaPPS 43	-5,2	-3,00	2,20
LaPPS 45	-5,2	-3,15	2,05

Com o intuito de avaliar como essas propriedades ópticas, morfológicas e elétricas influenciam no desempenho de células solares, os copolímeros foram testados como camada ativa de dispositivos em bicamada com o fulereno  $C_{60}$ . A fabricação dos dispositivos foi realizada da seguinte forma: as soluções de cada copolímero foram preparadas em clorofórmio com concentração de 5 mg/mL. Os filmes de cada material foram depositados sobre substratos de FTO/PEDOT:PSS por centrifugação a 900 rpm durante 60 segundos. Em seguida, 30 nm de  $C_{60}$  e 100 nm de alumínio foram depositados por evaporação a vácuo. Todos os dispositivos receberam então um tratamento térmico adicional a 70 °C durante 15 minutos a vácuo.

As respostas espectrais dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/LaPPS\_ $C_{60}$ /Al estão apresentadas na **Figura 2.10 (a)**. Os valores de IPCE para os copolímeros LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 sob iluminação monocromática de  $\lambda = 440$  nm são 51%, 46% e 61%, respectivamente. As curvas de IPCE para todos os casos apresentam ampla cobertura do espectro visível e estão de acordo com as curvas de absorção de cada copolímero. A tendência de deslocamento para maiores comprimentos de onda do espectro de absorção com a inserção de dois tiofenos no monômero, ou seja, do LaPPS 23 em relação ao LaPPS 43, é a mesma observada nas curvas de IPCE. Os copolímeros LaPPS 43 e LaPPS 45 apresentam maior aproveitamento de luz incidente no intervalo de 500 a 550 nm em comparação ao LaPPS 23.

Para obter as eficiências de conversão de potência dos dispositivos sob iluminação com intensidade equivalente a 1 sol, as curvas características J-V sob iluminação de 100 mW/cm<sup>2</sup> para cada copolímero foram medidas e são apresentadas na **Figura 2.10 (b)**. Os parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir destas curvas estão resumidos na **Tabela 2.5**.



**Figura 2.10** - (a) Eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/LaPPS\_<sub>60</sub>/Al para os copolímeros LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 sem tratamento térmico. (b) Curvas características (J-V) sob iluminação AM 1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup> para os mesmos dispositivos de (a).

**Tabela 2.5** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos bicamada FTO/PEDOT:PSS/LaPPS\_<sub>60</sub>/Al.

Copolímero	Espessura (nm)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
LaPPS 23	50 ± 2	2,48	0,38	48	0,45
LaPPS 43	36 ± 8	1,10	0,83	42	0,40
LaPPS 45	24 ± 3	3,90	0,65	61	1,60

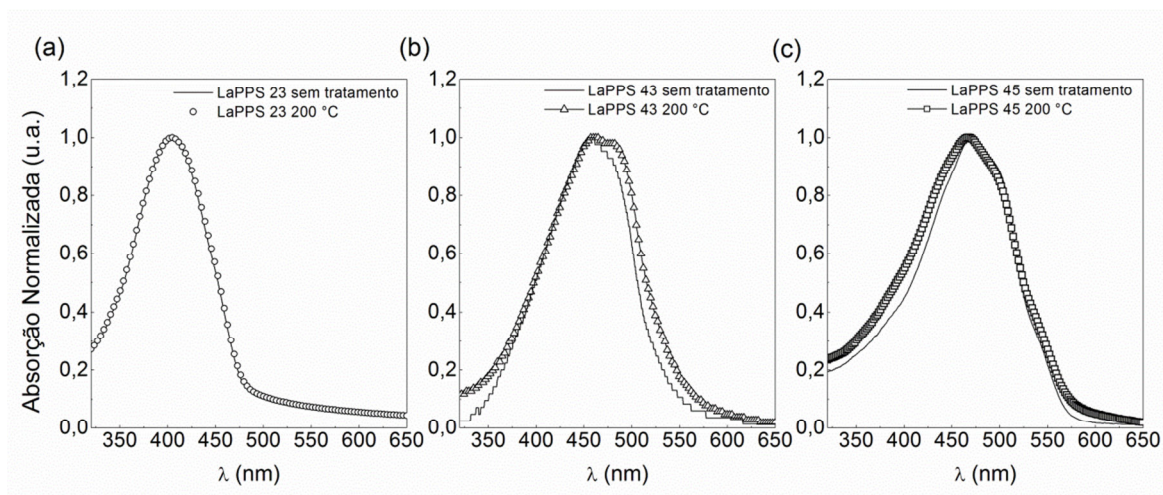
O dispositivo composto pelo LaPPS 23 apresentou  $J_{sc}$  de 2,48 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 0,38 V, FF de 48%, resultando numa eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) igual a



0,45 %. O copolímero LaPPS 43 apresentou eficiência comparável ao LaPPS 23: apesar do valor de  $J_{sc}$  ser menor ( $1,10 \text{ mA/cm}^2$ ), o dispositivo apresentou  $V_{oc}$  de 0,83 V. O copolímero com maior número de tiofenos na cadeia apresentou o melhor desempenho fotovoltaico:  $J_{sc}$  de  $3,90 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}$  de 0,65 V, FF de 61%, resultando em uma eficiência praticamente 4 vezes maior quando comparado aos outros dois materiais.

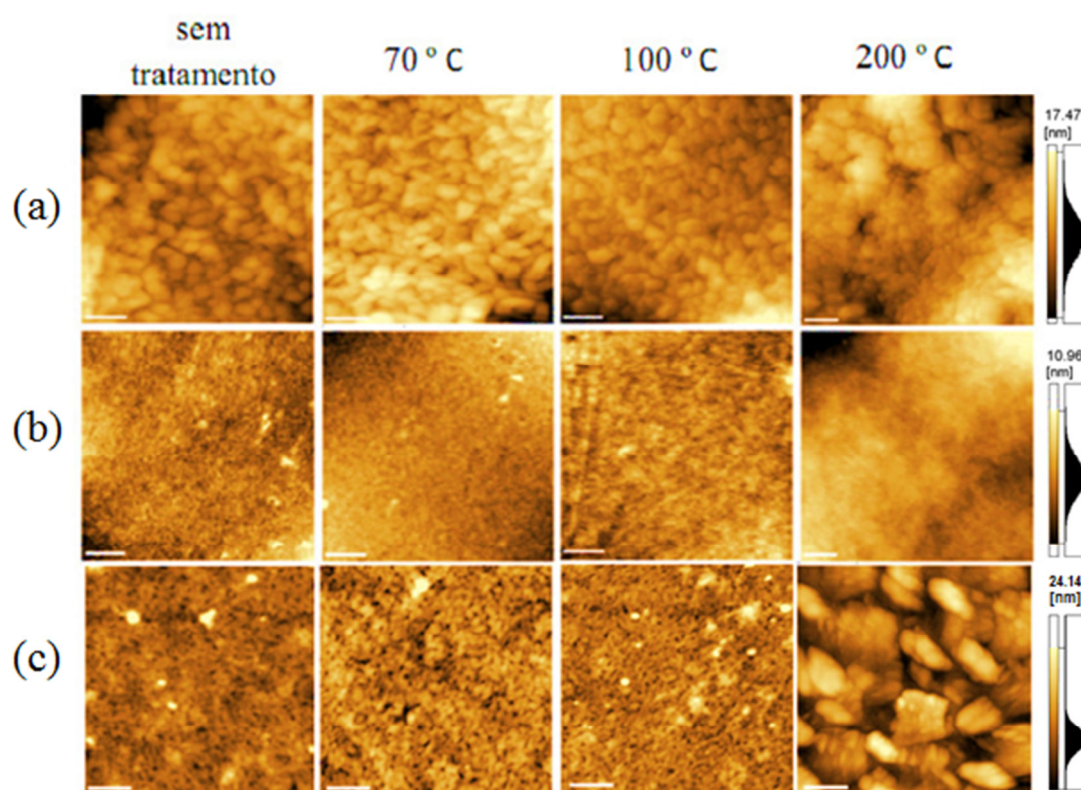
### **Efeito de tratamento térmico nas propriedades dos materiais**

As propriedades ópticas, elétricas e morfológicas destes copolímeros foram investigadas quando os filmes destes materiais são submetidos a tratamentos térmicos. A **Figura 2.11** apresenta os espectros de absorção para cada copolímero sem tratamento térmico e quando submetidos a uma temperatura de 200 °C durante 15 minutos. Para o LaPPS 43 observa-se um deslocamento para maiores comprimentos de onda com tratamento térmico e conseqüentemente, uma pequena diminuição na energia de banda proibida deste material conforme reportado na referência [25], no caso do LaPPS 43, o tratamento térmico a 200 °C auxilia no rearranjo das cadeias do material, melhorando o ordenamento do filme e maximizando o acoplamento das ligações  $\pi$ . No caso do LaPPS 45, o efeito do tratamento térmico no deslocamento da absorção para menores energias é menos pronunciado quando comparado ao LaPPS 43. Para o LaPPS 23 não se observou mudanças significativas no espectro de absorção.



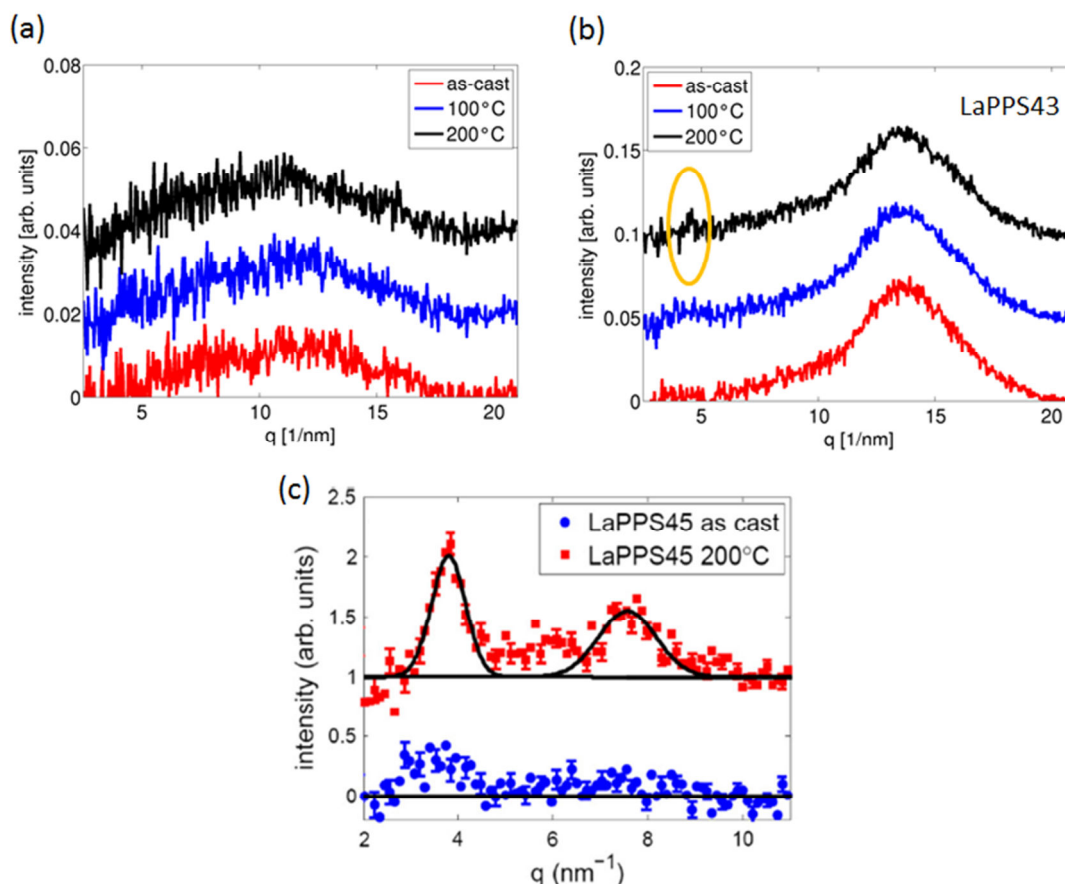
**Figura 2.11** - Espectros de absorção para filmes de LaPPS 23 (a), LaPPS 43 (b) e LaPPS 45 (c) sem tratamento térmico e submetidos a tratamento a uma temperatura de 200 °C.

A morfologia de superfície dos filmes sobre substratos de FTO/PEDOT:PSS para cada polímero e cada temperatura de tratamento térmico são apresentadas na **Figura 2.12**. Estas imagens obtidas por AFM mostram que a rugosidade rms do filme de LaPPS 23 sem tratamento térmico é em torno de 3,7 nm e permanece inalterada apesar dos tratamentos a 70 °C, 100 °C e 200 °C. No caso do LaPPS 43, a rugosidade rms varia de 0,6 nm a 2,1 nm com o aumento de temperatura ambiente até 200 °C. Para o LaPPS 45, a rugosidade rms permanece em torno de 1,3 nm para os filmes sem tratamento e tratados a 70 °C e 100 °C. Além de rugosidades próximas, estes filmes de LaPPS 45 apresentam topografia semelhante. No entanto, ao tratar o filme a 200 °C a rugosidade rms aumenta para 4,7 nm e podem ser observados cristalitos do polímero com tamanho em torno de 200 nm.



**Figura 2.12** - Morfologia da superfície dos filmes depositados sobre substratos de FTO/PEDOT:PSS dos seguintes polímeros: (a) LaPPS 23, (b) LaPPS 43 e (c) LaPPS 45. As imagens de AFM correspondem à superfície de filmes sem tratamento térmico e de filmes submetidos a temperaturas de 70 °C, 100 °C e 200 °C. A área de varredura é de 1,5  $\mu\text{m}$   $\times$  1,5  $\mu\text{m}$  e a barra de escala é de 250 nm.

Medidas de difração de raio-X também foram realizadas para cada um dos copolímeros para filmes sem tratamento térmico, tratados a 100 °C e a 200 °C. Os filmes foram depositados por centrifugação sobre substratos de quartzo. Os resultados são apresentados na **Figura 2.13**. No caso do LaPPS 45, são apresentados somente os resultados referentes ao filme sem tratamento térmico e ao filme tratado a 200 °C.



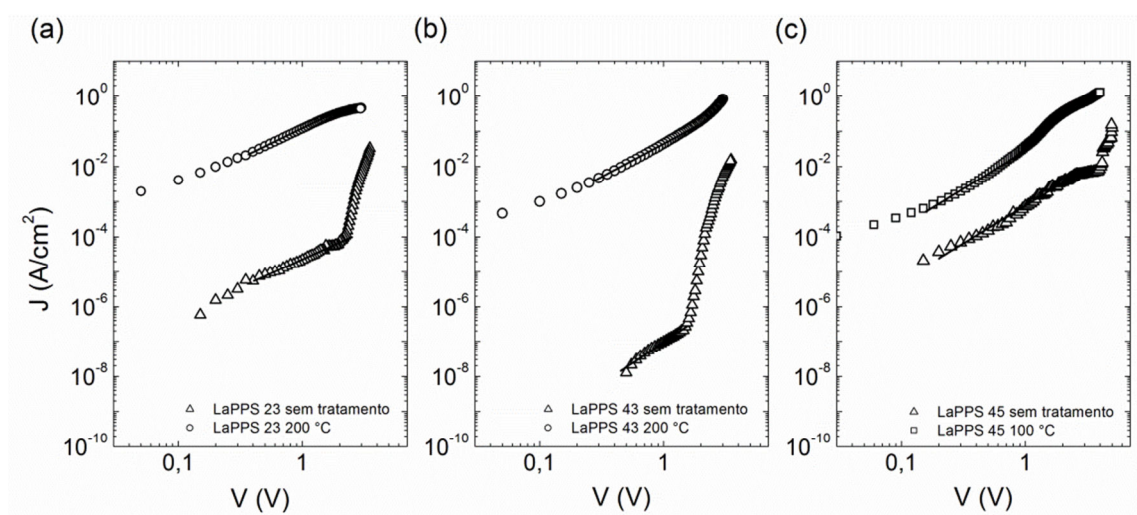
**Figura 2.13** – Padrões de difração de raio-X para filmes de (a) LaPPS 23, sem tratamento térmico, tratado a 100 °C e a 200 °C; (b) LaPPS 43, sem tratamento térmico, tratado a 100 °C e a 200 °C e (c) LaPPS 45 sem tratamento térmico e tratado a 200 °C. Figura 2.13(c) extraída da ref.[23].

Como pode ser observado na **Figura 2.13 (a)**, os filmes de LaPPS 23 apresentam caráter amorfo mesmo com o tratamento térmico. Os resultados para o LaPPS 43 são semelhantes, porém, é possível observar um pico de baixa intensidade em  $q \sim 4,56 \text{ nm}^{-1}$  para o filme tratado a 200 °C. Apenas o filme de LaPPS 45 apresenta mudanças estruturais significativas quando tratado a 200 °C, conforme indicam os dois picos presentes na **Figura 2.13 (c)**.

Essas diferenças observadas na morfologia dos filmes acarretam em modificações nas condições de transporte de cargas e portanto, afetam as mobilidades dos portadores de cargas nos copolímeros. As propriedades elétricas do LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 foram investigadas por medidas de curvas características  $J$ - $V$  na ausência de luz de dispositivos conhecidos como “dispositivos de buracos apenas”

(*hole only devices*). Os filmes de copolímeros foram depositados por centrifugação sobre substratos de FTO/PEDOT:PSS e em seguida foi evaporada uma camada de 10 nm de trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), que é um material transportador de buracos com função trabalho igual a 5,65 eV [26],[27]. Os dispositivos foram finalizados com a evaporação do eletrodo de alumínio.

A **Figura 2.14** apresenta as curvas  $J$ - $V$  no escuro destes dispositivos para cada copolímero com camada ativa sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 200 °C para o LaPPS 23 e LaPPS 43, e a 100 °C para o LaPPS 45. Estas temperaturas foram escolhidas em função da seguinte situação: conforme pode ser visto na **Figura 2.14**, as curvas  $J$ - $V$  sem tratamento térmico para os três copolímeros apresentam uma região de corrente limitada por carga espacial (onde a corrente varia com o quadrado da tensão aplicada) seguida por uma transição de preenchimento de armadilhas, onde a corrente aumenta abruptamente com a tensão aplicada. Esse comportamento não é observado para os dispositivos com tratamento térmico a 200 °C ( LaPPS 23 e LaPPS 43) e a 100 °C (LaPPS 45), indicando que a essas temperaturas, o tratamento eliminou as armadilhas que limitavam o transporte de carga dos filmes sem tratamento. A partir do ajuste linear destas curvas e aplicando a Lei de Mott – Gurney, foi possível estimar os valores de mobilidade de buraco que estão indicados na **Tabela 2.6**.



**Figura 2.14** - Curvas ( $J$ - $V$ ) em escala log-log medidas na ausência de luz dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/LaPPS\_/ $\text{MoO}_3$ /Al: (a) LaPPS23, (b) LaPPS43 e (c) LaPPS45 com camada ativa sem tratamento térmico ( $\Delta$ ) e tratadas a 100 °C ( $\blacksquare$ ) e 200 °C (o).

**Tabela 2.6** - Valores de mobilidades de buraco estimados a partir das curvas *J-V* da **Figura 2.14**

Copolímero	$\mu$ sem tratamento (cm <sup>2</sup> /V.s)	$\mu$ com tratamento térmico (cm <sup>2</sup> /V.s)
LaPPS 23	$1,0 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-5}$ (200 °C)
LaPPS 43	$3,0 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-5}$ (200 °C)
LaPPS 45	$1,0 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-6}$ (100 °C)

Como pode ser observado na **Tabela 2.6**, não há uma variação sistemática dos valores de mobilidade em função do número de unidades de tiofeno na cadeia do copolímero. Para os dispositivos baseados em filmes sem tratamento térmico, o copolímero LaPPS 45 apresentou o maior valor de mobilidade de buracos, sendo uma ordem de grandeza maior que a mobilidade do LaPPS 23 e 4 ordens maior que o LaPPS 43. Este resultado está de acordo com o desempenho fotovoltaico do dispositivo bicamada com LaPPS 45 sem tratamento térmico, o qual apresentou a maior eficiência de conversão de potência. Quando submetidos a tratamento térmico, os três copolímeros obtiveram melhoria na mobilidade, no entanto as mobilidades do LaPPS 23 e do LaPPS 43 são uma ordem de grandeza maior que a mobilidade do LaPPS 45.

Os efeitos do tratamento térmico nos filmes que compõem a camada ativa de dispositivos em bicamada com C<sub>60</sub> também foram investigados. Os dispositivos foram preparados seguindo os mesmos procedimentos das amostras sem tratamento térmico, porém, imediatamente após a deposição dos filmes de copolímeros, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a temperaturas de 70 °C, 100 °C e 200 °C durante 15 minutos em vácuo. As curvas características *J-V* sob iluminação de 100 mW/cm<sup>2</sup> para cada polímero e a cada temperatura de tratamento térmico foram medidas e são apresentadas na **Figura 2.15**. Os parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir destas curvas estão resumidos na **Tabela 2.7**. Para facilitar a comparação, os dados referentes aos dispositivos sem tratamento térmico foram incluídos nas curvas *J-V* e na **Tabela 2.7**.

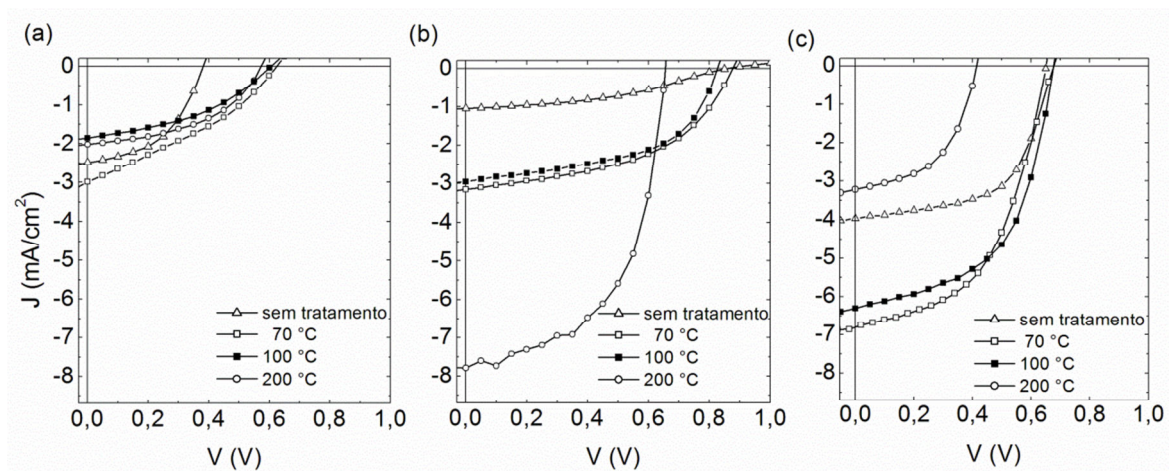


As curvas para o LaPPS 23 na **Figura 2.15 (a)** indicam que as diferentes temperaturas de tratamento térmico não alteram significativamente os resultados de  $\eta$ . Apesar do valor de mobilidade de buraco do LaPPS 23 ser maior quando o filme é submetido a 200 °C em três ordens de grandeza em relação ao filme sem tratamento térmico, os valores de eficiência  $\eta$  são muito próximos (ver **Tabela 2.7**). O  $V_{oc}$  aumenta com o tratamento térmico, mas a corrente diminui. Para este polímero, o melhor dispositivo bicamada foi o que recebeu tratamento térmico a 70 °C apresentando  $J_{sc} = 2,98 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,62 \text{ V}$ , fator de preenchimento de 34% e  $\eta = 0,62\%$ .

Para os dispositivos construídos com o LaPPS 43, ocorre uma forte dependência do efeito de diferentes temperaturas de tratamento térmico no desempenho dos dispositivos, como pode ser visto na **Figura 2.15 (b)**. O melhor resultado foi obtido para o dispositivo que recebeu tratamento térmico a 200 °C, apresentando  $J_{sc} = 7,70 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,65 \text{ V}$ , fator de preenchimento de 55% e  $\eta = 2,79\%$ . Em contraste, o dispositivo sem tratamento térmico apresentou os seguintes valores:  $J_{sc} = 1,10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,83 \text{ V}$ , fator de preenchimento de 42% e  $\eta = 0,40\%$ . Essa grande melhoria na eficiência de conversão de potência também está de acordo com os resultados de mobilidade da **Figura 2.14 (b)**. A mobilidade de buraco para o dispositivo sem tratamento térmico é de  $3,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  e para o dispositivo tratado é de  $2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , o que representa um aumento em seis ordens de grandeza.

Os dispositivos com camada ativa baseada no polímero LaPPS 45 também apresentaram bons resultados de eficiência de conversão de potência. Como pode ser observado na **Tabela 2.7**, com exceção do filme tratado a 200 °C, os valores de  $\eta$  dos dispositivos são mais altos quando submetidos a tratamento térmico. O melhor dispositivo, tratado a 100 °C, apresentou os seguintes valores:  $J_{sc} = 6,30 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,68 \text{ V}$ , fator de preenchimento de 55% e  $\eta = 2,33\%$ . Observa-se no entanto, que o dispositivo tratado a 70 °C apresentou resultados semelhantes e o valor de  $\eta$  é praticamente o mesmo. O dispositivo sem tratamento térmico,  $J_{sc} = 3,90 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,65 \text{ V}$ , fator de preenchimento de 61% e  $\eta = 1,60\%$ . Conforme as curvas da **Figura 2.14 (c)**, os valores de mobilidade de buraco para o dispositivo sem tratamento térmico é de  $0,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  e para o dispositivo tratado é de  $2,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . A eficiência mais baixa encontrada para o LaPPS 45,  $\eta = 0,68\%$ , pode ser atribuída à

morfologia do filme tratado a 200 °C (**Figura 2.12 (c)**): a formação de cristalitos com tamanho em torno de 200 nm não favorece o transporte de cargas eficiente.



**Figura 2.15** - Curvas características ( $J$ - $V$ ) sob iluminação AM 1.5 de  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/LaPPS\_ $_C$ /Al: (a) LaPPS23, (b) LaPPS43 e (c) LaPPS45.



**Tabela 2.7** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos bicamada FTO/PEDOT:PSS/LaPPS\_<sub>C60</sub>/Al para diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Polímero		Espessura (nm)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>OC</sub> (V)	FF (%)	η (%)
LaPPS23	Sem tratamento	50 ± 2	2,48	0,38	48	0,45
	70 °C	50 ± 2	2,98	0,62	34	0,62
	100 °C	50 ± 2	1,86	0,60	42	0,48
	200 °C	41 ± 9	2,01	0,57	47	0,53
LaPPS43	Sem tratamento	36 ± 8	1,10	0,83	42	0,40
	70 °C	27 ± 2	3,16	0,88	48	1,34
	100 °C	27 ± 2	2,95	0,83	52	1,28
	200 °C	27 ± 2	7,70	0,65	55	2,79
LaPPS45	Sem tratamento	24 ± 3	3,90	0,65	61	1,60
	70 °C	23 ± 3	6,80	0,68	49	2,28
	100 °C	15 ± 3	6,30	0,68	55	2,33
	200 °C	46 ± 17	3,20	0,41	51	0,68

## Conclusões

Na seção 2.2, foi investigado o efeito de diferentes espessuras filmes do copolímero F8T2 no desempenho de dispositivos fotovoltaicos baseados na heterojunção bicamada com moléculas de C<sub>60</sub>. O melhor desempenho foi obtido para o filme com espessura de 30 nm. Esse filme apresentou maior valor de corrente de curto circuito, menor valor de resistência em série, maior tensão de circuito aberto, resultando em eficiência de conversão de potência de 2,10%. A análise das

propriedades elétricas em ausência de iluminação demonstrou que a corrente nestes dispositivos é limitada por carga espacial de buracos na camada polimérica e por carga espacial de elétrons na camada composta pelo fullereno e que as mobilidades efetivas de buracos e de elétrons dependem das espessuras das camadas de polímero e de C<sub>60</sub>. Os valores de eficiência encontrados para este dispositivo em bicamada motivaram o estudo das propriedades fotovoltaicas em substratos flexíveis de PEI. Com o intuito de melhorar a condutividade elétrica do filme de PEDOT:PSS, foi realizado um tratamento dessa camada com HFA. Essa modificação resultou no decréscimo da resistência de filme de 7MΩ/□ para 40 kΩ/□ devido à segregação do PSS que contribuiu para aumento da rugosidade do filme. A eficiência de conversão de potência de 1,30% obtida para esse dispositivo tratado com HFA indica que propriedades como condutividade elétrica ainda podem ser melhoradas.

Na seção 2.4, foram investigados três copolímeros também compostos por unidades de fluoreno e tiofeno nos quais a quantidade de tiofenos no monômero é sistematicamente variada: LaPPS 23 (composto por unidades de fluoreno-tiofeno), LaPPS 43 (fluoreno-bitiofeno) e LaPPS 45 (fluoreno-tertiofeno). As propriedades ópticas, morfológicas e elétricas dos polímeros foram caracterizadas e esses materiais foram então empregados como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos em bicamada com C<sub>60</sub>. Os copolímeros LaPPS 43 e LaPPS 45 demonstraram maior aproveitamento do espectro visível para foto-conversão, uma vez que possuem espectros de absorção deslocados para regiões de maior comprimento de onda em relação ao LaPPS 23. O dispositivo composto pelo LaPPS 45 apresentou a melhor eficiência de conversão de potência (1,60%), com o maior valor de corrente de curto circuito. Este resultado está de acordo com a análise das curvas *J-V* no escuro, pois o LaPPS 45 apresentou o maior valor de mobilidade de buracos. Apesar da mobilidade encontrada para o LaPPS 23 ser três ordens de grandeza maior que a do LaPPS 43, os valores de eficiência são comparáveis. Em função da baixa mobilidade, a corrente do LaPPS 43 é inferior a corrente do LaPPS 23, porém, a tensão de circuito aberto é superior, compensando no desempenho fotovoltaico. Essa diferença de  $V_{oc}$  corrobora com o fato de que o LaPPS 43 tem o espectro de absorção mais amplo e apresenta menor valor de energia de banda proibida.

Testou-se o efeito de diferentes temperaturas de tratamento térmico no desempenho dos dispositivos e foi verificado que para todas as temperaturas testadas, com exceção de 200 °C, os dispositivos com LaPPS 45 apresentaram valores mais altos de eficiência de conversão de potência. No entanto, se considerarmos todos os dispositivos estudados, a maior eficiência de conversão de potência foi obtida para o LaPPS 43 com tratamento térmico a 200 °C. É importante ressaltar que esse material apresentou maior variação de eficiência em função da temperatura, obtendo 0,40% para filmes sem tratamento e 2,79% com tratamento térmico a 200 °C. De acordo com as análises de morfologia dos filmes, a rugosidade do LaPPS 43 aumenta de 0,6 a 2,1 nm com o tratamento a essa temperatura. O aumento de rugosidade implica em uma maior área de contato interfacial entre o copolímero e o fulereno, e portanto, há uma área maior disponível para a dissociação de éxcitons. Além disso, a essa temperatura ocorre a eliminação de armadilhas que limitavam o transporte de cargas dos filmes sem tratamento térmico e assim, ocorre um aumento considerável na mobilidade de buracos.

## Referências

- [1] O. Inganäs, F. Zhang, M. R. Andersson, *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42, 1731.
- [2] L. Akcelrud, *Progress in Polymer Science*, 2003, 28, 875.
- [3] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 477.
- [4] A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. Stevenson, J. J. M. Halls, M. Inbasekaran, E. P. Woo, D. Richards, R. H. Friend, *Macromolecules*, 2001, 34, 6005.
- [5] S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E. J. W. List, G. Leising, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 946.
- [6] X. Chen, J. Liao, Y. Liang, M. O. Ahmed, H. Tseng, S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 636.
- [7] N. Y. Li, J. F. Ding, M. Day, Y. Tao, J. P. Lu, *Chem. Mater.* 2004, 16, 2165.

- [8] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wuld, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 2281.
- [9] Y. J. Cheng, S. H. Yang, C. S. Hsu, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 5868.
- [10] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Mater.* 1998, 10, 774.
- [11] M. Koehler, L. S. Roman, O. Inganäs, M. G. E. da Luz, *J. Appl. Phys.*, 2002, 92, 5575.
- [12] G.G. Malliaras, J.R. Salem, P.J. Brock, C. Scott, *J. Appl. Phys.*, 1998, 84, 1583.
- [13] S. Y. Chuang, C. C. Yu, H. L. Chen, W. F. Su, C. W. Che, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, 95, 2141.
- [14] S. Logothetidis, *Mater. Sci. Eng. B.*, 2008, 152, 96.
- [15] C. A. Harper, E. M. Petrie, *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*, Hoboken: John Wiley & Sons Inc. 2003, p. 427-434.
- [16] J. A. Brydson, *Plastic Materials*, 7th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999, p. 920.
- [17] V. L. Calil, C. Legnani, G. F. Moreira, C. Vilani, K. C. Teixeira, W. G. Quirino, R. Machado, C. A. Achete, M. Cremona, *Thin Solid Films*, 2009, 28, 1419.
- [18] W. Cai, X. Gong, Y. Cao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, 94, 114.
- [19] Y. Xia, K. Sun, J. Ouyang, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 5325.
- [20] N. A. D. Yamamoto, L. F. Lima, R. E. Perdomo, R. Valaski, V. L. Calil, A. G. Macedo, M. Cremona, L. S. Roman, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, 572, 73.
- [21] N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, L. S. Roman, *J. Nanotechnol.*, 2012, 1.
- [22] I. R. Grova, A. G. Macedo, L. S. Roman, L. Akcelrud, *European Polymer Journal*, 2013, 49, 3539.
- [23] C. F. N. Marchiori, N. A. D. Yamamoto, I. R. Grova, A. G. Macedo, M. Paulus, C. Sternemann, S. Houtari, L. Akcelrud, L. S. Roman, M. Koehler, *Organic Electronics*, 2012, 13, 2716.
- [24] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 173.
- [25] A. G. Macedo, C. F. N. Marchiori, I. R. Grova, L. Akcelrud, M. Koehler, L. S. Roman, *Appl. Phys. Lett.* 2011, 98, 253501.
- [26] Y. Zhang, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* 2011, 98, 143504.
- [27] W. C. Su, C. C. Lee, S. W. Liu, C. F. Lin, C. C. Chou, B. Y. Huang, C. W. Cheng, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014, 53, 03CE0.

## **Capítulo 3 - Dispositivos Fotovoltaicos em Estrutura Heterojunção de Volume**

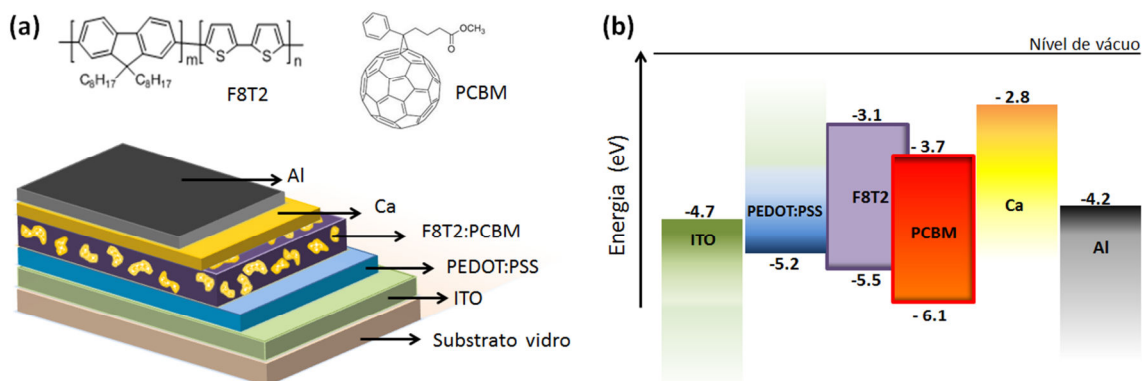
Neste capítulo, serão apresentados dispositivos fotovoltaicos em estrutura heterojunção de volume. A camada fotossensível deste tipo de dispositivo é composta pela mistura, também conhecida como blenda, de um material doador e um material aceitador de elétrons. A heterojunção explorada neste capítulo é a blenda do polímero F8T2 com o fulereno PCBM.

### **3.1 Procedimentos Experimentais**

Neste estudo, o eletrodo transparente utilizado foi um filme fino de ITO depositado sobre substratos de vidros. A camada de PEDOT:PSS foi depositada sobre os substratos de ITO a 6000 rpm durante 60 segundos e submetida ao tratamento térmico a 100 °C por 15 minutos. Para compor a camada fotossensível, foram escolhidos o polímero F8T2 e o fulereno PCBM, pois dispositivos fotovoltaicos baseados na blenda de fulerenos e materiais derivados de polifluorenos apresentaram eficiências de conversão de potência de 3,5 a 5,5% [1] -[3] . Esses resultados indicam que células solares baseadas em copolímeros de polifluorenos e derivados são potencialmente bons candidatos para conversão de energia solar em eletricidade.

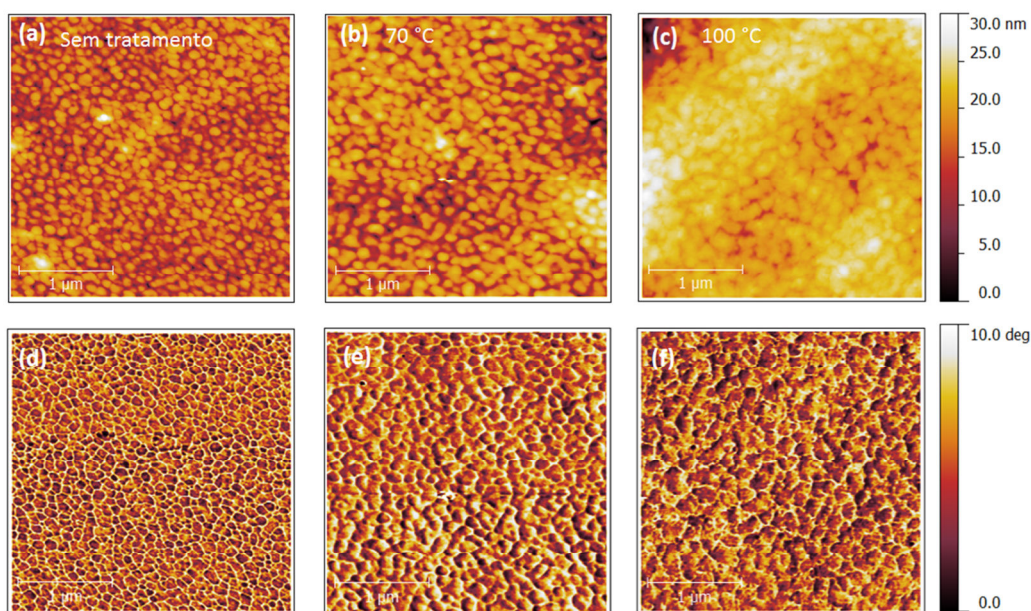
A solução da blenda de F8T2 e PCBM foi preparada dissolvendo os dois materiais em clorobenzeno na concentração total de 18 mg/mL. A proporção em massa de F8T2 para PCBM foi igual a 1:3. A solução foi colocada sobre um agitador magnético com aquecimento a 40 °C durante 24 horas em atmosfera controlada de nitrogênio. A solução foi então depositada sobre os substratos de ITO/PEDOT:PSS por centrifugação a 900 rpm durante 60 segundos, resultando em filmes com espessura média de 100 nm. Os filmes foram submetidos ao tratamento térmico durante 1 hora em vácuo nas temperaturas de 70 °C e 100 °C. Filmes da blenda F8T2:PCBM sem tratamento térmico também foram preparados para comparação. Em seguida, 30 nm de cálcio (Ca) e 100 nm de alumínio foram evaporados para finalizar os dispositivos. A estrutura sanduíche desses dispositivos e o diagrama contendo os níveis de energia e

funções trabalho de cada material estão ilustrados nas **Figura 3.1 (a) e (b)**, respectivamente.



**Figura 3.1** - (a) Estrutura do dispositivo em heterojunção de volume (BHJ) ITO/PEDOT:PSS/F8T2:PCBM/Ca/Al. (b) Diagrama de níveis de energia para o F8T2 e PCBM e os eletrodos ITO, PEDOT:PSS, Ca e Al com seus respectivos valores de função trabalho.

A **Figura 3.2** apresenta imagens de microscopia de força atômica da superfície dos filmes de F8T2:PCBM depositados sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS para os casos sem tratamento térmico (**Figura 3.2 (a)**), tratado a 70 °C (**Figura 3.2 (b)**) e a 100 °C (**Figura 3.2 (c)**).

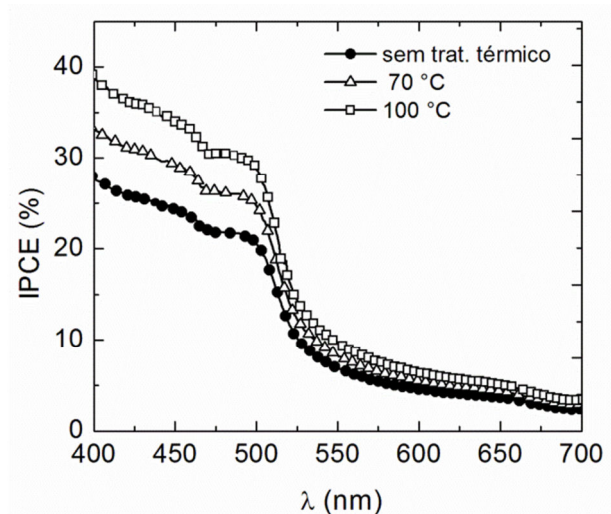


**Figura 3.2** - Topologia das superfícies de filmes da blenda F8T2:PCBM em contraste de altura dos filmes (a) sem tratamento térmico e submetidos a tratamento nas seguintes temperaturas: (b) 70 °C e (c) 100 °C. Imagens de contraste de fase dos filmes (d) sem tratamento térmico, (e) 70 °C e (f) 100 °C. A área de varredura é de 3 µm x 3 µm.

Como pode ser observado na **Figura 3.1 (a)**, o filme que não foi submetido ao tratamento térmico apresenta aspecto homogêneo com domínios de aproximadamente 100 nm de diâmetro distribuídos ao longo de todo o filme. A rugosidade rms para este filme é de 1,5 nm. Com o tratamento térmico logo após a deposição do filme, o solvente passa a evaporar mais rapidamente resultando em filmes com domínios maiores, como pode ser observado nas **Figura 3.2 (b) e (c)**.

Quando os filmes são submetidos ao tratamento com temperatura crescente, a rugosidade rms aumenta para 2,0 nm e 3,1 nm. Esse comportamento também foi observado por Huang *et al.* [4], em filmes de F8T2:PCBM depositados a partir de soluções de triclorobenzeno na proporção de blenda igual a 1:1.

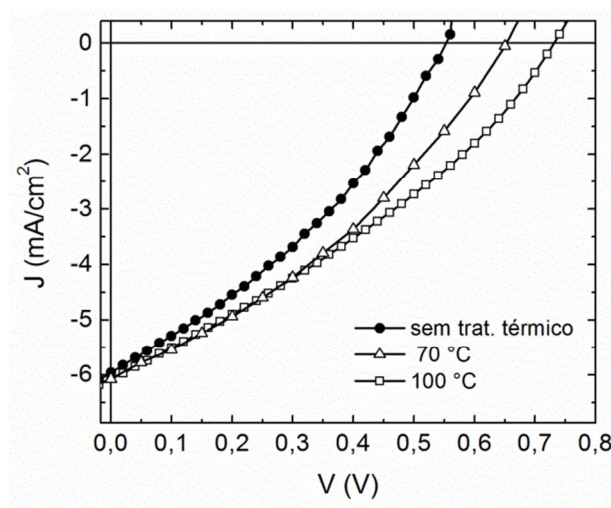
Os dispositivos fotovoltaicos foram caracterizados por medidas de resposta espectral (IPCE) e de densidade de corrente em função da tensão aplicada (curvas *J-V*) sob iluminação de 100 mW/cm<sup>2</sup> com filtro AM 1.5. A **Figura 3.3 (a)** apresenta a resposta espectral dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/F8T2:PCBM/Ca/Al para os filmes de F8T2:PCBM submetidos ao tratamento térmico a temperaturas de 70 °C, 100 °C e para o filme sem tratamento térmico.



**Figura 3.3** – Eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/F8T2:PCBM/Ca/Al para diferentes temperaturas de tratamento térmico do filme de F8T2:PCBM.

O melhor aproveitamento de luz ocorre na região do espectro visível na qual o polímero absorve melhor, isto é, de 400 a 500 nm. A comparação das curvas de IPCE mostra que a eficiência de foto-conversão dos dispositivos aumenta com a

temperatura. Para o dispositivo tratado a 100 °C, o valor de IPCE é em torno de 29% sob iluminação monocromática de  $\lambda = 500$  nm. Para este mesmo comprimento de onda, o dispositivo tratado a 70°C apresentou IPCE igual a 24% e o dispositivo cujo filme de F8T2:PCBM não foi submetido a tratamento térmico, 20%. A caracterização *J-V* sob iluminação de 100 mW/cm<sup>2</sup> é apresentada na **Figura 3.4** e os parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir dessas curvas estão organizados na **Tabela 3.1**.



**Figura 3.4** – Curvas características (*J-V*) sob iluminação AM 1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup> para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/F8T2:PCBM/Ca/Al para diferentes temperaturas de tratamento térmico do filme de F8T2:PCBM.

**Tabela 3.1** – Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos em heterojunção de volume ITO/PEDOT:PSS/F8T2:PCBM/Ca/Al com variação de temperatura de tratamento térmico.

Temperatura ( °C)	Espessura (nm)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
Sem tratamento	98 ± 8	5,97	0,53	35	1,10
70	100 ± 10	6,05	0,65	31	1,30
100	105 ± 10	6,09	0,73	32	1,40

A dependência da eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) com a temperatura corrobora com os resultados de IPCE. O dispositivo mais eficiente é composto pelo filme que foi tratado a 100 °C, apresentando os seguintes parâmetros  $J_{sc} = 6,09$



mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  = 0,73 V, fator de preenchimento de 35% e  $\eta$  = 1,40%. Ao compararmos as amostras sem tratamento térmico e tratadas a 70 °C e a 100°C, observa-se que o tratamento térmico não afetou a corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ). No caso da eficiência de conversão monocromática (IPCE), observa-se que para  $\lambda$  = 500 nm, houve um aumento em torno de 30 % na eficiência do dispositivo tratado a 100 °C em relação ao sem tratamento térmico. Esse aumento é atribuído ao maior valor de fotocorrente gerada sob iluminação monocromática. No caso da medida do  $J_{sc}$  da curva  $J$ - $V$ , a intensidade luminosa incidente (100mW/cm<sup>2</sup>) é duas ordens de grandeza maior que a intensidade luminosa equivalente a  $\lambda$  = 500 nm, e portanto, os valores de  $J_{sc}$  não aumentam com a temperatura devido ao processo de saturação de corrente em função da alta intensidade luminosa. No entanto, o valor da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) aumenta com a temperatura. Considerando que os valores de fator de preenchimento (FF) também são muito próximos, pode-se atribuir a maior eficiência de conversão de potência ao aumento no  $V_{oc}$ . Kim *et al.* [5] também observou aumento de  $V_{oc}$  com a temperatura de tratamento térmico em dispositivos baseados na blenda P3HT:PCBM. Esse comportamento é atribuído à morfologia dos filmes: o aumento no  $V_{oc}$  pode ser devido a segregação vertical do P3HT em direção à camada de PEDOT:PSS. A segregação de fase vertical favorece o transporte de cargas em direção aos eletrodos corretos, reduzindo a recombinação e contribuindo assim para o desempenho do dispositivo [6] .

## Conclusões

Neste capítulo, foi investigado o efeito de diferentes temperaturas de tratamento térmico no desempenho de dispositivos fotovoltaicos em estrutura de heterojunção de volume baseados na blenda de F8T2:PCBM. Verificou-se que o IPCE e a eficiência de conversão de potência aumentam em função da temperatura. Sob iluminação com intensidade de 100 mW/cm<sup>2</sup>, a melhoria da eficiência é atribuída ao aumento no valor da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), que pode estar relacionado com mudanças morfológicas resultantes do tratamento térmico, como por exemplo,

segregação de fase vertical. A eficiência máxima de  $\eta = 1,40\%$  foi obtida para o filme de F8T2:PCBM tratado a 100 °C. Apesar de serem dispositivos em estruturas de heterojunção distintas com eletrodos diferentes, o dispositivo em heterojunção bicamada de F8T2/C<sub>60</sub> (apresentado na seção 2.2) exibiu melhor desempenho fotovoltaico com  $\eta = 2,10\%$ .

A morfologia dos filmes é o fator determinante no desempenho dos dispositivos em estrutura BHJ. No entanto, além de diferentes temperaturas de tratamento térmico, há muitos parâmetros que influenciam na morfologia destes filmes, desde da miscibilidade dos materiais e de solventes a técnicas de deposição e procedimentos de finalização dos dispositivos. Portanto, tantos parâmetros a serem considerados tornam a previsão e o controle da morfologia uma tarefa bastante complexa. Como uma alternativa para esse problema, o próximo capítulo apresentará uma técnica de nanoestruturação de polímeros e fulerenos que permite melhor controle da morfologia, além de apresentar a vantagem de usar água como solvente.

## Referências

- [1] K. G. Jespersen, F. Zhang, A. Gadisa, V. Sundström, A. Yartsev, O. Inganäs, *Org. Electron.*, 2007, 7, 235.
- [2] A. Gadisa, W. Mammo, L. M. Andersson, S. Admassie, F. Zhang, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 3836.
- [3] E. G. Wang, L. Wang, L. F. Lan, C. Luo, W. L. Zhuang, J. B. Peng, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 033307.
- [4] J. H. Huang, C. Y. Yang, Z. Y. Ho, D. Kekuda, M. G. Wu, F. C. Chien, P. Chen, C. W. Chu, K. C. Ho, *Org. Electron.*, 2009, 10, 27.
- [5] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 063502.
- [6] A. C. Arias, N. Corcoran, M. Banach, R. H. Friend, J. D. Mackenzie, W. T. S. Huck, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, 1695.

## Capítulo 4 - Nanopartículas de polímeros dispersas em meio aquoso

Neste capítulo, serão apresentadas a síntese e a caracterização de nanopartículas de polímeros dispersas em meio aquoso pelo método da miniemulsão. Além de nanopartículas contendo dois polímeros, um com caráter doador e outro aceitador de elétrons, também foram produzidas nanopartículas contendo a blenda de um polímero com um fulereno. As dispersões aquosas foram testadas como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos depositadas pela técnica de centrifugação em substratos de vidro/ITO e em substratos flexíveis sem ITO pela técnica de deposição conhecida como *doctor blade*. Os resultados experimentais apresentados neste capítulo foram obtidos durante o estágio de doutoramento realizado na Universidade da Califórnia – Berkeley. O estudo detalhado da literatura referente a várias rotas de nanoestruturação de polímeros foi realizado ainda no Brasil e a metodologia de síntese de nanopartículas por miniemulsão foi escolhida após se iniciar o estágio de doutoramento.

### 4.1 Nanoestruturação de polímeros e fulerenos

Quando uma camada fina de uma blenda de materiais é depositada a partir de uma solução, a morfologia resultante depende de vários parâmetros, tais como a solubilidade dos materiais no solvente, a interação com a superfície do substrato, a espessura da camada, o método de deposição e o processo de secagem do solvente.

Além da complexidade do controle da morfologia dos filmes, outra dificuldade a ser superada nos processos de fabricação destes dispositivos é o uso de solventes orgânicos, tóxicos e inflamáveis que impossibilita a sua produção em larga escala. Portanto, é necessária a implementação de um método de fabricação de células solares que permita o controle em escala nanométrica da morfologia, fazendo uso de solventes benignos ao meio ambiente, porém, sem comprometer o desempenho dos dispositivos. A técnica de miniemulsão é um método que permite a nanoestruturação de polímeros e fulerenos em meio aquoso e que se apresenta como uma solução aos dois problemas citados acima.

Em 2002, Landfester e colaboradores foram os pioneiros em aplicar essa técnica para sintetizar nanoesferas de polímeros e produzir filmes a partir dessas dispersões aquosas [1]. No ano seguinte, o mesmo grupo de pesquisa reportou os primeiros dispositivos fotovoltaicos baseados em blendas de dois polímeros estruturados em nanopartículas [2]. Na referência [2], os polímeros utilizados foram o PFB (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-bis-N, N'-(4-butilfenil)-bis-N,N'-fenil-1,4-fenileno-diamina) e o F8BT (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol) e apenas foram reportados valores de eficiência quântica externa (IPCE = 1,7%). Em 2012, Dastoor *et al.* [3] apresentou dispositivos fotovoltaicos baseados em nanopartículas de PFB:F8BT depositadas por centrifugação, com tamanho médio de 52 nm, com eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) igual a 0,82%. Filmes de nanopartículas de polímero e fulereno também foram aplicadas em dispositivos fotovoltaicos pelo mesmo grupo de pesquisa. Na referência [4], nanopartículas de P3HT:PCBM com tamanho médio de 38 nm resultaram em dispositivos com  $\eta$  igual a 1,31%. Em relação a dispositivos de nanopartículas sintetizadas por miniemulsão e depositadas por centrifugação sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS, o maior valor de eficiência reportado até o presente momento é de  $\eta = 2,50\%$  para nanopartículas de P3HT:ICBA com tamanho médio de 38 nm [5]. Nanopartículas dispersas em água também foram depositadas por técnicas de impressão em dispositivos flexíveis. No caso da blenda de P3HT:PCBM, a eficiência obtida foi igual a  $\eta = 0,29\%$  [6], e no caso da blenda do polímero poli[(4,40-bis(2-etilhexil)ditieno[3,2-b:20,30-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzotiadiazol) com PCBM,  $\eta = 0,55\%$  [7].

## 4.2 Síntese das nanopartículas de polímeros

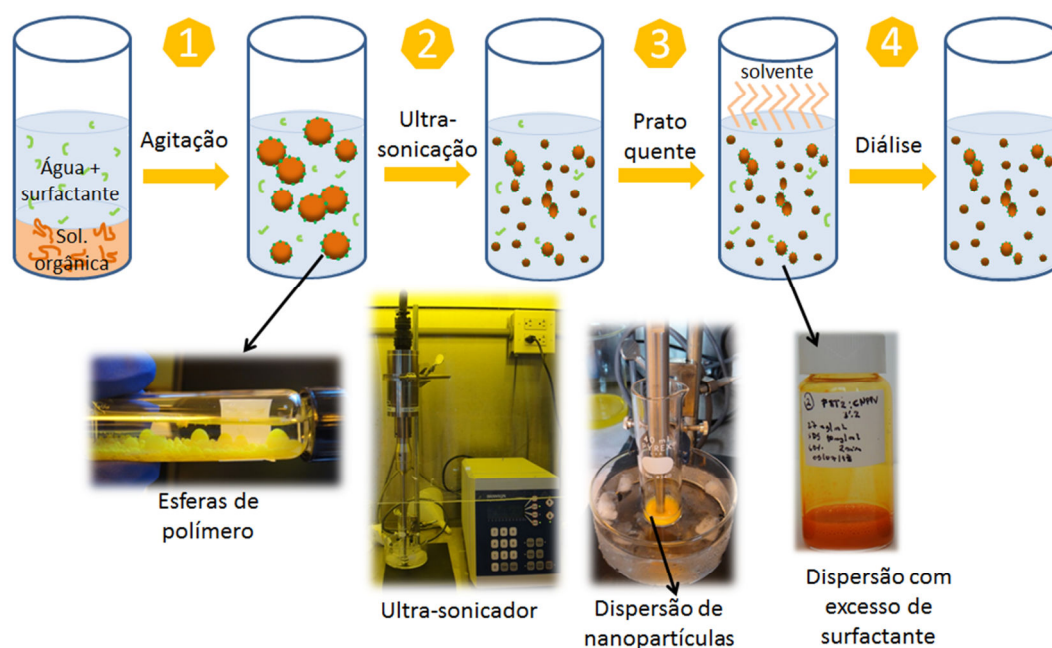
Nanopartículas de polímeros e fulerenos dispersas em meio aquoso podem ser sintetizadas usando a técnica de miniemulsão que permite controle do tamanho das partículas em escala nanométrica.

Uma emulsão é definida como um sistema heterogêneo de dois líquidos imiscíveis, no qual um é disperso no outro. Macroemulsão, miniemulsão e microemulsão são os três tipos principais de emulsão que diferem de acordo com o

tamanho das partículas e estabilidade. Microemulsões contêm partículas com diâmetro de 5 a 50 nm e são termodinamicamente estáveis. Podem ser formadas espontaneamente mas exigem grandes quantidades de surfactante. Geralmente, a concentração molar de surfactante excede a concentração molar das moléculas dispersas. Ao contrário das microemulsões, macroemulsões são térmica e cineticamente instáveis, com diâmetro de partículas de 500 nm a 100  $\mu$ m. Miniemulsões são consideradas cineticamente estáveis a colisões e difusões, com tamanho de partículas de 50 a 500 nm, e exigem grande quantidade de energia para sua formação [8].

A **Figura 4.1** ilustra o processo de preparação da miniemulsão que dará origem a uma dispersão aquosa de nanopartículas de polímeros. A formação da emulsão começa com a dissolução do polímero semiconductor em um solvente orgânico. Em seguida, essa solução orgânica é adicionada a uma solução de água deionizada contendo surfactante. Após deixar a mistura em agitação magnética por aproximadamente 1 hora, observa-se a formação de esferas de polímeros com diâmetro em escala milimétrica. Com o objetivo de reduzir consideravelmente as dimensões das esferas, energia é fornecida ao sistema por meio de ultra-sonicação de alta potência.

Durante a ultra-sonicação, as gotículas passam por processos de ruptura e fusão fazendo com que o tamanho médio das partículas diminua até que um estado estável é alcançado. O processo de sonicação é realizado durante 2 minutos. Em seguida, as dispersões contendo as nanopartículas e excesso de surfactante são aquecidas em um prato quente a 65 °C com agitação magnética para evaporar o solvente orgânico. Devido a alta estabilidade das nanopartículas, a evaporação do solvente orgânico não acarreta em nenhuma mudança nas mesmas. Com o objetivo de concentrar as dispersões e eliminar o excesso de surfactante, um processo de diálise por centrifugação é realizado.

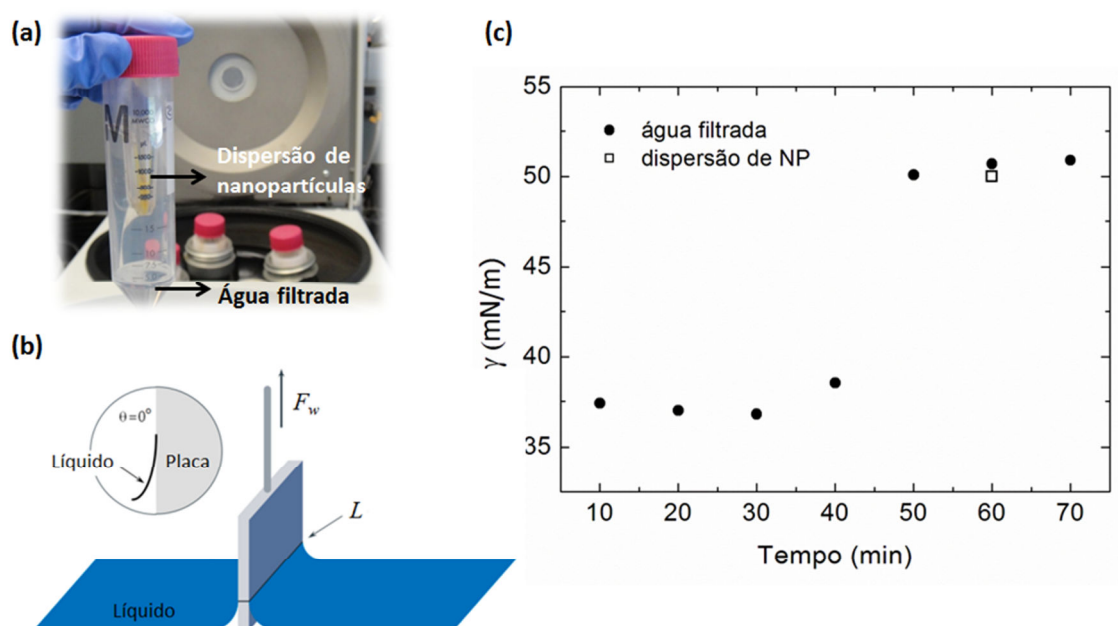


**Figura 4.1** - Processo de síntese de nanopartículas em meio aquoso pela técnica de miniemulsão: (1) a mistura de água, surfactante, polímero em solvente orgânico é submetida a agitação magnética, (2) processo de ultra-sonicação para obtenção de nanopartículas dispersas, (3) a dispersão é aquecida para evaporação do solvente e (4) processo de diálise para remoção do surfactante em excesso.

Conforme ilustra a **Figura 4.2 (a)**, o procedimento de diálise consiste em colocar as dispersões em tubos de centrifugação equipados com uma membrana de diálise e inserí-los numa centrífuga. Cada ciclo de centrifugação foi realizado a 4000 rpm durante 10 minutos. Ao fim de cada ciclo, a água contendo surfactante que foi filtrada é removida e então acrescenta-se a mesma quantidade de água desionizada na dispersão e repete-se a centrifugação. Esse procedimento é repetido várias vezes até que se obtenha uma dispersão com tensão superficial adequada para os processos de deposição e formação de filme. A fim de se determinar o número de ciclos de centrifugação a serem realizados durante a diálise, a tensão superficial da água filtrada em cada ciclo foi medida fazendo uso da técnica conhecida como método de Wilhelmy, ilustrada na **Figura 4.2 (b)**. Esse método faz uso de uma placa fina de um material com boa molhabilidade de forma que o ângulo de contato entre a placa e o líquido seja nulo. A borda inferior da placa é colocada em contato com a superfície do líquido. Ao avançar sobre a superfície da placa, molhando-a, a fase líquida exerce uma força sobre a placa no sentido de trazê-la para o interior da solução. Tal força,

denominada “força de Wilhelmy” ( $F_w$ ), resulta da molhabilidade da placa pelo líquido e é medida movendo-se a placa para cima, até o nível da superfície do líquido. Deste modo, a magnitude da tensão superficial ( $\gamma$ ) é determinada a partir de:  $\gamma = F_w / L \cos \theta$ , onde  $L$  é o perímetro da região molhada da placa e  $\theta$  é o ângulo de contato entre o líquido e a mesma [9].

A **Figura 4.2 (c)** apresenta os resultados de tensão superficial medidos para a água filtrada durante a diálise de uma dispersão de nanopartículas dos copolímeros PFB e F8BT. A estrutura química destes materiais é apresentada na **Tabela 4.1**.



**Figura 4.2** - (a) Fotografia do tubo de diálise indicando a água filtrada e a dispersão de nanopartículas, (b) Ilustração do método de Wilhelmy e (c) tensão superficial medida da água filtrada para cada ciclo de centrifugação da diálise (círculos fechados) e tensão superficial da dispersão de nanopartículas após 6 ciclos (quadrado aberto).

Conforme indica a **Figura 4.2 (c)**, a tensão superficial da água filtrada não sofre alteração durante os primeiros três ciclos de centrifugação, permanecendo praticamente inalterada em torno de 36 mN/m. Após o quarto ciclo, o valor aumenta para 38,5 mN/m, indicando que uma quantidade menor de surfactante é removida nesse ciclo em comparação aos três primeiros. No entanto, a partir do quinto ciclo, uma quantidade considerável de surfactante é removida da dispersão, pois a tensão superficial da água filtrada aumenta para 50 mN/m e permanece aproximadamente

inalterada após o sexto e sétimo ciclos. Esse resultado indica que após cinco ciclos de centrifugação não há mais variação na quantidade de surfactante removida da dispersão. Após o sexto ciclo, a tensão superficial da dispersão contendo as nanopartículas também foi medida e como o resultado ficou muito próximo da tensão da água filtrada após o mesmo número de ciclos, conclui-se que não há necessidade de repetir o processo de diálise.

Após vários testes, foi verificado que a melhor tensão superficial da dispersão de nanopartículas para a deposição de filmes é em torno de 38,5 mN/m, valor alcançado após quatro ciclos de centrifugação.

A caracterização destas dispersões é realizada a partir de medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS – *Dinamic Light Scattering*). Esta técnica é não invasiva e bem estabelecida para medidas de tamanho e de distribuição de tamanho de moléculas e partículas dispersas em um líquido. O movimento browniano das partículas em suspensão faz com que a luz laser que é incidida na amostra seja espalhada com intensidades diferentes. A análise dessas flutuações de intensidades resulta na velocidade do movimento browniano e a partir da relação de Stokes-Einstein é possível determinar o tamanho médio das partículas.

### **Materiais utilizados na síntese de nanopartículas**

As nanopartículas foram sintetizadas fazendo uso de dois materiais, um com caráter doador de elétrons e o outro, aceitador. Além do PFB e do F8BT, vários copolímeros e fulerenos foram testados para síntese das nanopartículas. A **Tabela 4.1** mostra a relação destes materiais, sua estrutura química, níveis de energia e a função que exerce nos dispositivos.

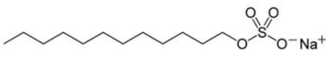
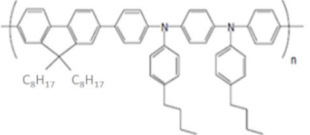
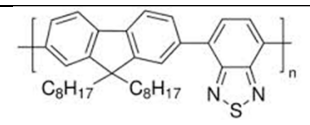
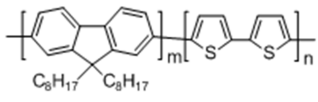
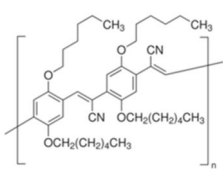
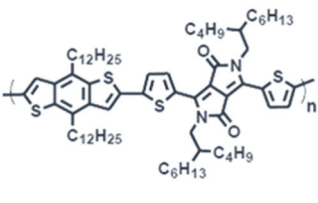

De acordo com o procedimento descrito anteriormente, a síntese das nanopartículas começa com a dissolução dos polímeros em um solvente orgânico. Nesta etapa, tanto o material doador de elétrons quanto o aceitador foram dissolvidos juntos no mesmo recipiente fazendo uso de clorofórmio. Em seguida, as soluções foram submetidas à agitação magnética em um prato quente a 40 °C durante 12 horas para garantir boa miscibilidade dos materiais. Assim, a solução contendo os dois materiais foi adicionada a água e ao surfactante e ao final do processo de ultra-



sonicação, foram produzidas nanopartículas individuais contendo os dois materiais em sua estrutura.

Em relação aos materiais utilizados, pode-se dividir as nanopartículas estudadas nesta tese em dois tipos de blends: polímero-polímero e polímero-fulereno. Para o primeiro tipo de blenda, foram sintetizadas nanopartículas com as combinações dos polímeros PFB:F8BT e F8T2:CNPPV. Para as blends do tipo polímero-fulereno, os materiais utilizados foram o polímero P(TBT-DPP) e o fullereno ICBA.

**Tabela 4.1** - Lista de materiais utilizados para síntese de nanopartículas.

<i>Material</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Estrutura Química</i>	<i>Níveis de Energia (eV)</i>	<i>Função</i>
SDS	Dodecil sulfato de sódio			Surfactante
PFB	poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-bis-N, N'-(4-butilfenil)-bis-N,N'-fenil-1,4-fenileno-diamina		LUMO = -2,3 HOMO = -5,1 $E_g = 2,8$	Doador de $e^-$
F8BT	poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol		LUMO = -3,5 HOMO = -5,9 $E_g = 2,4$	Aceitador de $e^-$
F8T2	poli(9,9'-dioctil-fluoreno-cotiofeno)		LUMO = -3,1 HOMO = -5,5 $E_g = 2,4$	Doador de $e^-$
CNPPV	Poly(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-(1-cianovinileno)fenileno)		LUMO = -3,7 HOMO = -5,8 $E_g = 2,1$	Aceitador de $e^-$
P(TBT-DPP)	poli[{2,6-(4,8-didodecilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno)}-alt-{5,5-(2,5-bis(2-butiloctil)-3,6-ditiofeno-2-yl-2,5dihidropirrol[3,4-c]57pirrol-1,4-dione)}]		LUMO = -3,9 HOMO = -5,4 $E_g = 1,5$	Doador de $e^-$
ICBA	Tetrahidro-di[1,4]metanonaftaleno[1,2:2',3',56,60:2'',3''']-[5,6]fulereno-C <sub>60</sub>		LUMO = -3,7 HOMO = -6,0	Aceitador de $e^-$

### 4.3 Nanopartículas do tipo polímero-polímero

A seguir serão apresentados os resultados referentes a nanopartículas sintetizadas a partir da combinação de dois polímeros. O tamanho final das nanopartículas pode ser controlado a partir de vários parâmetros no processo de síntese: concentração de polímero, concentração de surfactante e até mesmo a potência usada na ultra-sonicação. A **Tabela 4.2** apresenta os parâmetros utilizados em cada síntese e o tamanho médio das nanopartículas estimado por Espalhamento de Luz Dinâmico. Cada linha da tabela representa uma síntese de nanopartículas e os resultados referentes a essas sínteses serão apresentados ao longo do capítulo.

**Tabela 4.2** - Materiais e parâmetros utilizados na síntese das nanopartículas de polímeros e o tamanho médio resultante.

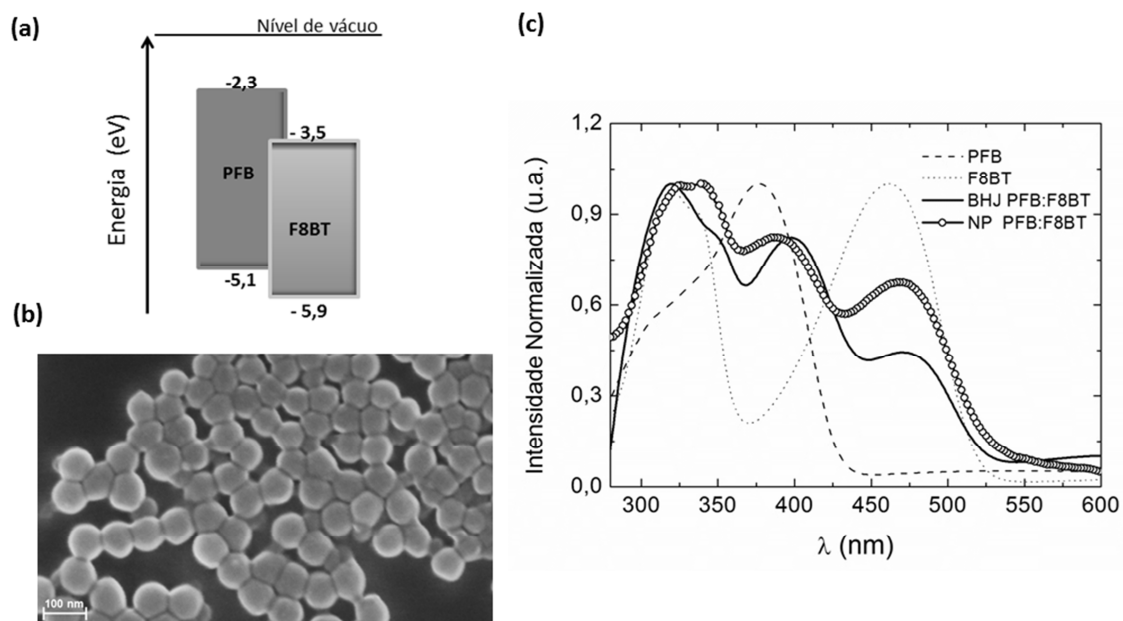
	<i>Blenda</i>	<i>Proporção em massa</i>	<i>Concentração total da blenda (mg/mL)</i>	<i>Concentração de SDS (mg/mL)</i>	<i>Potência (W)</i>	<i>Diâmetro médio (nm)</i>
1	PFB:F8BT	1:1	30	10	20 - 30	360
2	PFB:F8BT	1:1	20	10	20 - 30	230
3	PFB:F8BT	1:1	10	10	20 - 30	120
4	PFB:F8BT	1:1	20	10	40 - 50	99
5	F8T2:CNPPV	1:2	55	20	20 - 30	180
6	F8T2:CNPPV	1:2	55	10	20 - 30	120
7	F8T2:CNPPV	1:2	20	10	40 - 50	97
8	F8T2:CNPPV	1:2	20	2,5	40 - 50	-----

Os valores reportados na **Tabela 4.2** permitem avaliar como cada parâmetro da síntese afeta o tamanho final das nanopartículas. A comparação dos valores correspondentes às linhas 1, 2 e 3, para a blenda PFB:F8BT, com concentrações de SDS e potência mantidas constantes, indica que quanto maior a quantidade de polímeros na solução, maior será o diâmetro das nanopartículas. Reduzindo a concentração total

de polímero de 30 mg/mL para 10 mg/mL, o tamanho médio das nanopartículas é reduzido de 360 a 120 nm. No caso das linhas 2 e 4, a síntese foi realizada mantendo a mesma concentração de polímero e de surfactante, mas aumentando a potência em 10 W, o diâmetro é reduzido de 230 para 99 nm, indicando que quanto mais energia for fornecida ao sistema, menor será o diâmetro das nanopartículas. A concentração de surfactante também afeta o tamanho final das nanopartículas. Em geral, a redução da quantidade de surfactante na solução resulta em aumento do tamanho das nanopartículas [8]. No entanto, para a blenda F8T2:CNPPV (linhas 5 e 6), a redução da concentração de SDS de 20 mg/mL para 10 mg/mL resultou na redução do diâmetro médio de 180 a 120 nm. Os resultados reportados na **Tabela 4.2** indicam que o diâmetro médio das nanopartículas tem uma relação de dependência maior com a concentração total de sólidos na mistura do que com concentrações de polímeros ou de surfactante avaliadas individualmente. Observou-se que há uma quantidade mínima de surfactante necessária para síntese de nanopartículas. Quando a concentração de 2,5 mg/mL de SDS foi usada (linha 8 da **Tabela 4.2**), a dispersão resultante não continha nanopartículas, apenas aglomerados de polímeros em escala micrométrica, inviabilizando sua aplicação para dispositivos fotovoltaicos.

#### **Caracterização dos filmes de nanopartículas de PFB:F8BT**

A primeira blenda do tipo polímero-polímero a ser analisada é composta pelo polímero doador de elétrons PFB e pelo aceitador F8BT. O diagrama de energia com os níveis LUMO e HOMO desses materiais é ilustrado na **Figura 4.3 (a)**. As nanopartículas de PFB:F8BT (1:1) foram sintetizadas de acordo com a linha 4 da **Tabela 4.2**, ou seja, com concentração total de polímeros igual a 20 mg/mL, concentração de SDS igual a 10 mg/mL e tamanho médio de 99 nm. A **Figura 4.2 (b)** apresenta uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura, com aumento de 100.000 x, de um filme de nanopartículas de PFB:F8BT depositado sobre um substrato de silício. Observa-se que o tamanho médio das nanopartículas está de acordo com o resultado obtido por Espalhamento de Luz Dinâmico.



**Figura 4.3** - (a) Diagrama de energia com níveis LUMO e HOMO dos polímeros PFB e F8BT. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de um filme contendo as nanopartículas de PFB:F8BT com aumento de 100.000 x. (c) Espectro de absorção de filmes depositados sobre vidro dos polímeros PFB, F8BT, blenda BHJ de PFB:F8BT e nanopartículas de PFB:F8BT.

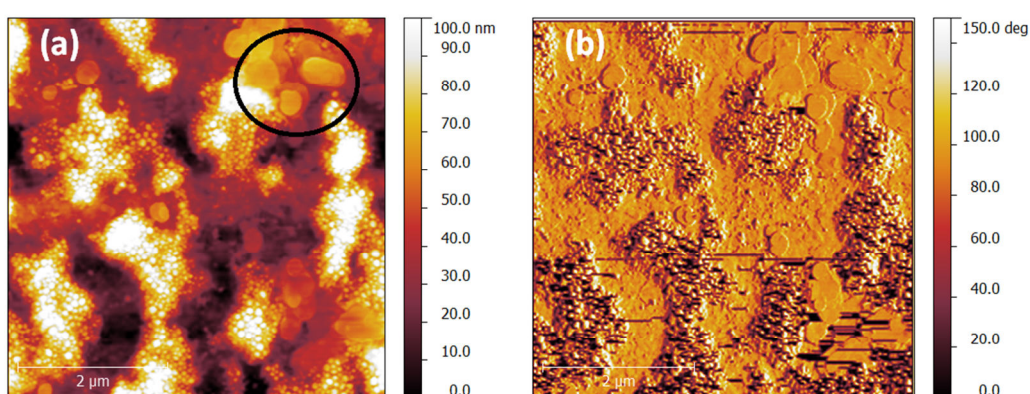
A **Figura 4.3 (c)** apresenta os espectros de absorção dos filmes depositados a partir de soluções em clorofórmio do polímero PFB e do F8BT, da blenda convencional de PFB:F8BT (BHJ) e do filme de nanopartículas de PFB:F8BT. O polímero PFB apresenta absorção na região de 300 a 400 nm, com pico máximo em aproximadamente  $\lambda = 380$  nm. O polímero F8BT apresenta dois picos de absorção, o primeiro localizado em  $\lambda = 320$  nm e o segundo, em  $\lambda = 460$ . Como pode ser observado, o espectro de absorção da blenda BHJ PFB:F8BT é amplo, abrangendo de 300 a 550 nm e é a soma dos espectros dos dois polímeros. A absorção do filme de nanopartículas de PFB:F8BT acompanha o espectro da blenda BHJ, porém com um pico adicional em  $\lambda = 350$  nm e deslocamento do espectro para maiores comprimentos de onda. Essas diferenças nos espectros das nanopartículas em relação ao filme de BHJ podem ser atribuídas ao empacotamento mais denso entre as cadeias dos polímeros devido a formação das nanopartículas. O maior acoplamento eletrônico entre as cadeias pode modificar as energias características dos materiais estruturados em nanopartículas.

[10].

Com o objetivo de utilizar essas nanopartículas como camada fotossensível em dispositivos fotovoltaicos, realizou-se o estudo da morfologia de filmes de NP depositados sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS. O filme de PEDOT:PSS foi depositado sobre os substratos de vidro/ITO por centrifugação. Após a deposição, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico a temperatura de 100 °C por 15 minutos para evaporação do solvente. Os filmes de nanopartículas foram depositados também por centrifugação e logo após a deposição, aquecidos a 100 °C para evaporação do solvente.

A **Figura 4.4** apresenta a topologia desses filmes adquirida por Microscopia de Força Atômica, sendo a **Figura 4.4 (a)** o contraste de altura e a **Figura 4.4 (b)**, contraste de fase (adquiridos simultaneamente). Conforme pode ser observado, o filme não possui uma distribuição homogênea de nanopartículas. Há aglomerados de nanopartículas espalhados por várias regiões do filme, porém, há várias áreas que não foram cobertas pelas nanopartículas, tornando o filme cheio de buracos. Por essa razão, dispositivos fotovoltaicos com esse tipo de morfologia não funcionaram.

Outro problema encontrado nesse filme está destacado na **Figura 4.4 (a)** com um círculo. Essas diferentes estruturas provavelmente correspondem a aglomerados de moléculas de SDS que migraram para a superfície do filme em função do tratamento térmico a 100 °C ao qual o filme de nanopartículas foi submetido [11].

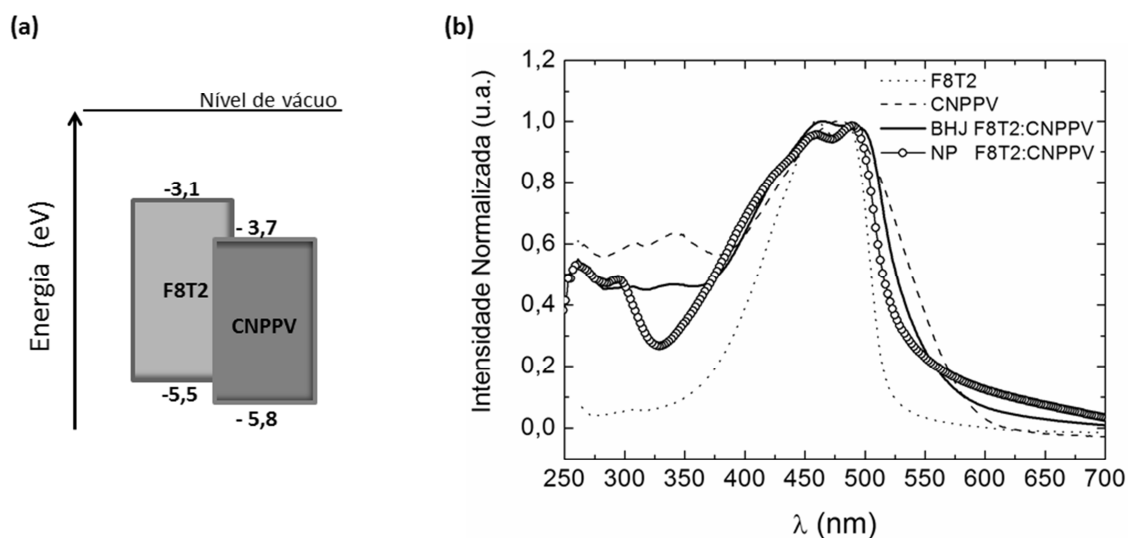


**Figura 4.4** - Morfologia da superfície dos filmes de nanopartículas de PFB:F8BT depositadas sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS em (a) contraste de altura e (b) contraste de fase. A área de varredura é de 5 μm × 5 μm.

Para tentar obter filmes com distribuição mais homogênea de nanopartículas, as dispersões foram depositadas sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS por centrifugação usando diferentes velocidades de rotação. No entanto, os filmes obtidos apresentaram o mesmo aspecto da **Figura 4.4**. Assim, resolveu-se testar outra blenda composta por um polímero doador (F8T2) e um polímero aceitador (CNPPV).

#### Caracterização dos filmes de nanopartículas de F8T2:CNPPV

A **Figura 4.5 (a)** ilustra o diagrama de níveis de energias dos polímeros F8T2 e CNPPV. A **Figura 4.5** apresenta o espectro de absorção do filme das nanopartículas de F8T2:CNPPV (1:2) correspondente à síntese da linha 7 da **Tabela 4.2**, ou seja, com concentração total de polímeros igual a 20 mg/mL, concentração de SDS igual a 10 mg/mL e tamanho médio de 97 nm. A **Figura 4.5** também apresenta os espectros de absorção dos filmes depositados a partir de soluções em clorofórmio dos polímeros F8T2 e CNPPV e da blenda convencional de F8T2:CNPPV (BHJ).

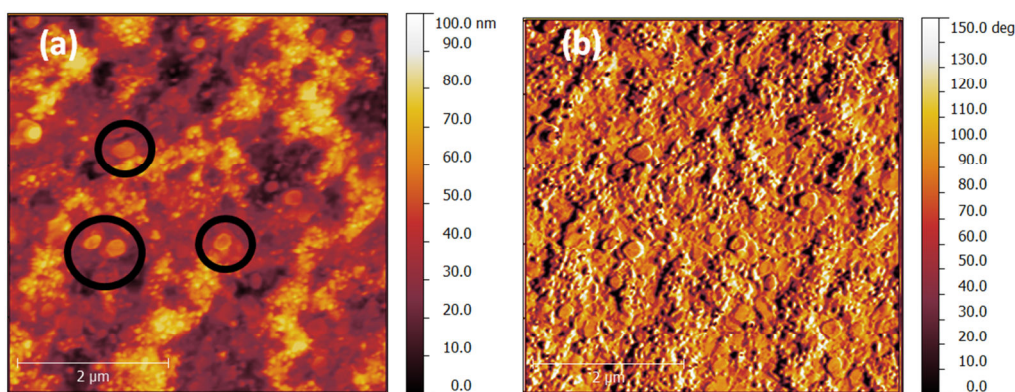


**Figura 4.5** – (a) Diagrama de energia com níveis LUMO e HOMO dos polímeros F8T2 e CNPPV. (b) Espectro de absorção de filmes depositados sobre vidro do polímero F8T2, CNPPV, blenda BHJ de F8T2:CNPPV e nanopartículas de F8T2:CNPPV.

Conforme visto no capítulo 2, o polímero F8T2 apresenta máximo de absorção em aproximadamente  $\lambda = 450$  nm. O polímero CNPPV apresenta absorção mais ampla no espectro visível quando comparado ao F8T2, além de apresentar picos em  $\lambda = 310$  nm e em  $\lambda = 340$  nm, o espectro é mais amplo para maiores comprimentos de onda. Portanto, o seu valor de energia de banda proibida ( $E_g$ ) é inferior ao valor do F8T2. O pico máximo de absorção para o CNPPV é em aproximadamente  $\lambda = 480$  nm.

O espectro de absorção da blenda BHJ F8T2:CNPPV apresenta os picos do CNPPV em  $\lambda = 310$  nm e em  $\lambda = 340$  nm. Porém, ambos os picos são menos pronunciados quando comparados à absorção do filme de CNPPV. Observa-se também que o espectro do filme de CNPPV é mais deslocado para maiores comprimentos de onda em comparação com o espectro da blenda BHJ. No caso da absorção do filme das nanopartículas de F8T2:CNPPV, na região de  $\lambda = 280$  a 450 nm, o espectro segue a absorção do polímero CNPPV. No intervalo de  $\lambda = 310$  a 340 nm, há supressão dos picos de absorção do CNPPV. Para comprimentos de onda maiores que 450 nm, o espectro da blenda F8T2:CNPPV assemelha-se com o espectro do filme de F8T2, com pequeno deslocamento para regiões de menor energia.

Os filmes feitos com blendas de nanopartículas de F8T2:CNPPV, depositados sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS, apresentaram morfologia mais adequada para compor a camada fotossensível de dispositivos fotovoltaicos em relação aos filmes de nanopartículas de PFB:F8BT. A **Figura 4.6** apresenta a topologia desse filme medida por Microscopia de Força Atômica, sendo a **Figura 4.6 (a)** o contraste de altura e a **Figura 4.6 (b)**, contraste de fase (adquiridos simultaneamente). Em comparação com o filme de nanopartículas de PFB:F8BT, o filme de nanopartículas de F8T2:CNPPV possui distribuição mais homogênea, conforme pode ser visualizado com maior facilidade nas imagens de contraste de fase. No entanto, as estruturas identificadas como aglomerados de surfactante também estão presentes na superfície deste filme (destacadas na **Figura 4.6 (a)** com círculos).



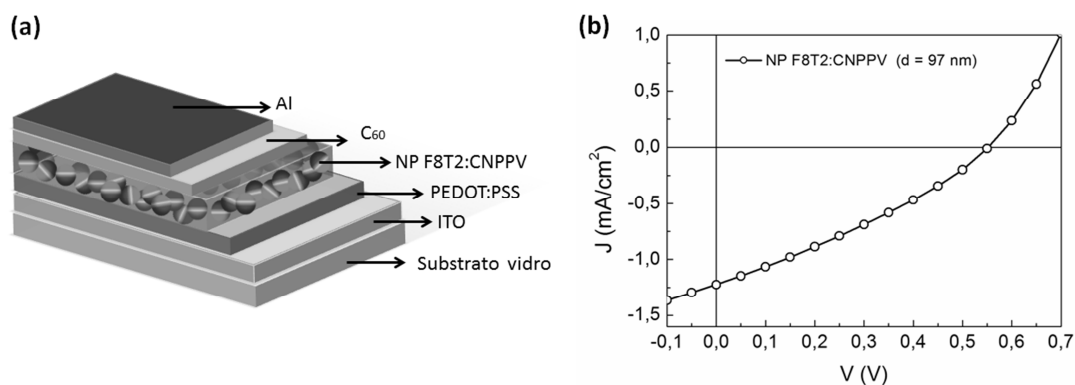
**Figura 4.6** - Morfologia da superfície dos filmes de nanopartículas de F8T2:CNPPV depositadas sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS em (a) contraste de altura e (b) contraste de fase. A área de varredura é de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .

#### Dispositivos fotovoltaicos baseados em nanopartículas de F8T2:CNPPV

As nanopartículas de F8T2:CNPPV resultaram em filmes com distribuição mais homogênea e por essa razão, foram testadas como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos com a seguinte estrutura: ITO/PEDOT:PSS/NP\_F8T2:CNPPV/C<sub>60</sub>/Al, conforme ilustrado na **Figura 4.7 (a)**. Neste caso, a camada de C<sub>60</sub> foi empregada como camada bloqueadora de buracos. O filme de PEDOT:PSS foi depositado sobre os substratos de ITO sobre vidro. A camada de nanopartículas de F8T2:CNPPV foi depositada por centrifugação, resultando em filmes com espessura média de  $90 \pm 12$  nm. Após a deposição das nanopartículas, os filmes são aquecidos a 100 °C durante 20 minutos para evaporação do solvente. Em seguida, uma camada de 40 nm de espessura de C<sub>60</sub> e 100 nm de Al foram evaporadas para finalizar os dispositivos.

A **Figura 4.7 (b)** mostra a curva característica  $J$ - $V$  sob iluminação de 100 mW/cm<sup>2</sup> para este dispositivo que apresentou  $J_{sc} = 1,22\ \text{mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,55\ \text{V}$ , fator de preenchimento (FF) de 30% e  $\eta = 0,20\%$ .





**Figura 4.7** - (a) Estrutura do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/NP\_F8T2:CNPPV/C<sub>60</sub>/Al e (b) curva característica ( $J$ - $V$ ) sob iluminação AM 1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup> para o dispositivo com camada fotossensível de nanopartículas de F8T2:CNPPV com diâmetro médio de 97 nm.

Esse resultado comprova que a melhor distribuição de nanopartículas sobre os substratos de ITO/PEDOT:PSS resulta em dispositivos com comportamento fotovoltaico. Apesar do dispositivo de nanopartículas de F8T2:CNPPV apresentar um bom valor de  $V_{oc}$ , o FF ainda é baixo, o que indica que o surfactante da superfície do filme aumenta a resistência em série do dispositivo, comprometendo a eficiência de conversão.

#### 4.4 Nanopartículas do tipo polímero-fulereno

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes a nanopartículas sintetizada a partir da combinação do polímero P(TBT-DPP) com o fullereno ICBA. Os parâmetros utilizados em cada síntese e o tamanho médio das partículas estão organizados na **Tabela 4.3**.

A primeira síntese de nanopartículas baseada na blenda P(TBT-DPP):ICBA foi realizada usando os dois materiais na proporção em massa de 1:1 com concentração total de 20 mg/mL. O diâmetro médio obtido foi 76 nm (linha 1 da **Tabela 4.3**). A concentração de SDS utilizada foi igual a 5 mg/mL. Nas sínteses seguintes, nanopartículas com diferentes proporções da blenda P(TBT-DPP):ICBA foram produzidas (1:1, 3:7 e 1:3), porém com concentração total da blenda igual a 40 mg/mL

(linhas 2, 3 e 4 da **Tabela 4.3**). Observa-se que o tamanho médio das nanopartículas aumenta com o acréscimo da quantidade de ICBA na blenda.

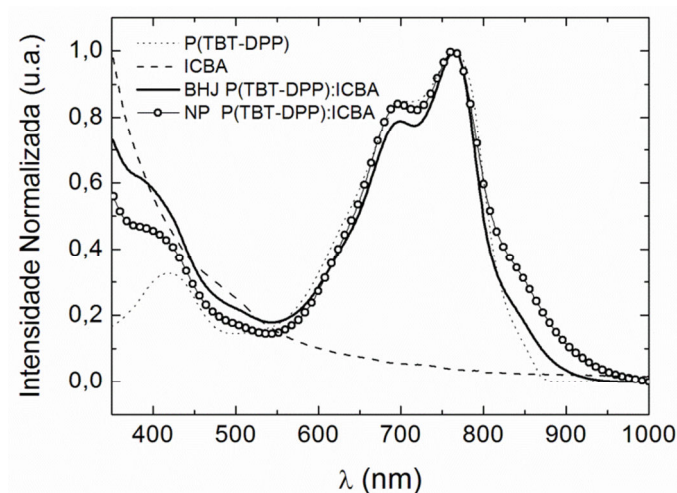
**Tabela 4.3** - Materiais e parâmetros utilizados na síntese das nanopartículas de polímero e fulereno e o tamanho médio resultante.

	<i>Blenda</i>	<i>Proporção em massa</i>	<i>Concentração total da blenda (mg/mL)</i>	<i>Concentração de SDS (mg/mL)</i>	<i>Potência (W)</i>	<i>Diâmetro médio (nm)</i>
1	P(TBT-DPP):ICBA	1:1	20	5	40-50	76
2	P(TBT-DPP):ICBA	1:1	40	5	40-50	80
3	P(TBT-DPP):ICBA	3:7	40	5	40-50	85
4	P(TBT-DPP):ICBA	1:3	40	5	40-50	110

#### Caracterização dos filmes de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA

A **Figura 4.8** apresenta o espectro de absorção do filme das nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA (1:1) correspondente à síntese da linha 2 da **Tabela 4.3**, ou seja, nanopartículas sintetizadas com concentração total da blenda igual a 40 mg/mL, concentração de SDS igual a 5 mg/mL e tamanho médio de 80 nm. Os filmes foram depositados por centrifugação sobre substratos de vidro. Imediatamente após a deposição, os filmes foram aquecidos a 150 °C durante 20 minutos para evaporação do solvente. A **Figura 4.8** também apresenta os espectros de absorção dos filmes depositados a partir de soluções em clorofórmio do fulereno ICBA e da blenda convencional de P(TBT-DPP):ICBA (BHJ).

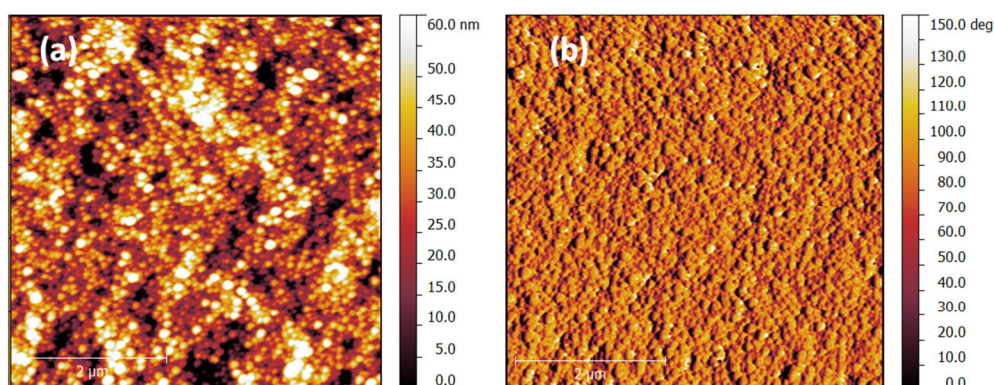
O polímero P(TBT-DPP) é um material promissor para compor a camada fotossensível de células solares [12]. Como pode ser observado na **Figura 4.8**, esse material apresenta amplo espectro de absorção com picos em  $\lambda = 420$  nm e  $\lambda = 690$  nm e máximo de absorção em  $\lambda = 760$  nm. A energia de banda proibida ( $E_g$ ) do P(TBT-DPP) é de 1,5 eV, conforme visto na **Tabela 4.1**.



**Figura 4.8** - Espectro de absorção de filmes depositados sobre vidro do polímero P(TBT-DPP), fulereno ICBA, blenda BHJ de P(TBT-DPP):ICBA e nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA .

As curvas de absorção da blenda P(TBT-DPP):ICBA em nanopartículas e em BHJ convencional também apresentam ampla absorção com um pico em  $\lambda = 400$  nm correspondente à absorção do polímero e do fulereno e máximo de absorção em  $\lambda = 760$  nm devido à contribuição do polímero. Observa-se que os filmes dos dois tipos de blenda apresentam um ombro adicional em  $\lambda = 820$  nm em relação ao filme de P(TBT-DPP) puro e que essa banda de absorção é mais intensa para o filme de nanopartículas.

A **Figura 4.9** apresenta a morfologia adquirida por Microscopia de Força Atômica de filmes de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA sintetizadas com os parâmetros descritos na linha 1 da **Tabela 4.3**, ou seja, nanopartículas sintetizadas com concentração total da blenda igual a 20 mg/mL, concentração de SDS igual a 5 mg/mL e tamanho médio igual a 76 nm. Os filmes de nanopartículas foram depositados sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS por centrifugação. Logo após a deposição, as amostras foram aquecidas a 150 °C durante 20 minutos. Observa-se que a deposição de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA resultou em filmes com distribuição de nanopartículas mais homogênea em relação aos filmes das blends de PFB:F8BT e F8T2:CNPPV. Por essa razão, as nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA foram testadas como camada fotossensível de dispositivos.

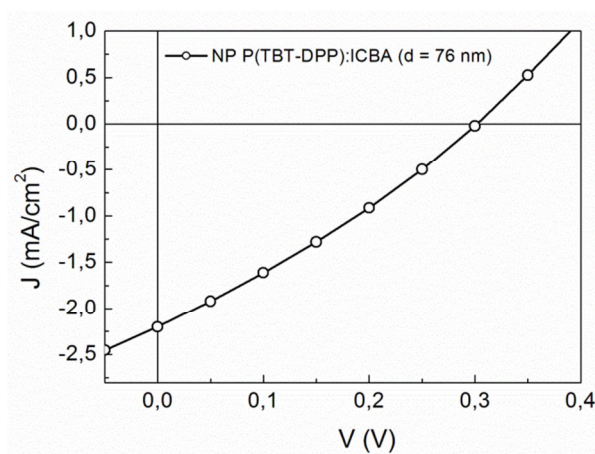


**Figura 4.9** - Morfologia da superfície dos filmes de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA depositados sobre substratos de ITO/PEDOT:PSS em (a) contraste de altura e (b) contraste de fase. A área de varredura é de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .

#### Dispositivos fotovoltaicos baseados em nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA

As nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA sintetizadas usando os parâmetros relatados na linha 1 da **Tabela 4.3** foram testadas como camada fotossensível em dispositivos fotovoltaicos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/NP\_ P(TBT-DPP):ICBA/C<sub>60</sub>/Al. Os filmes de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA foram preparados com os mesmos parâmetros das amostras utilizadas para a análise de morfologia descrita anteriormente, com espessura resultante de  $75 \pm 12\ \text{nm}$ . As espessuras das camadas de C<sub>60</sub> e Al foram as mesmas utilizadas nos dispositivos de nanopartículas de F8T2:CNPPV.

A **Figura 4.10** apresenta a curva característica ( $J$ - $V$ ) sob iluminação de  $100\ \text{Wm/cm}^2$  para este dispositivo que apresentou  $J_{sc} = 2,21\ \text{mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,30\ \text{V}$ ,  $FF = 30\%$  e  $\eta = 0,19\%$ . Apesar de apresentar melhor distribuição das nanopartículas ao longo do filme, o dispositivo de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA apresentou eficiência de conversão de potência comparável em relação aos dispositivos de F8T2:CNPPV.



**Figura 4.10** - Curva característica ( $J$ - $V$ ) sob iluminação AM 1.5 de  $100 \text{ mW/cm}^2$  para o dispositivo com camada fotossensível de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA com diâmetro médio de 76 nm.

Os resultados apresentados nessa secção motivaram a aplicação das nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA como camada fotossensível em dispositivos flexíveis usando um segundo método de deposição, conhecido como *doctor blade*.

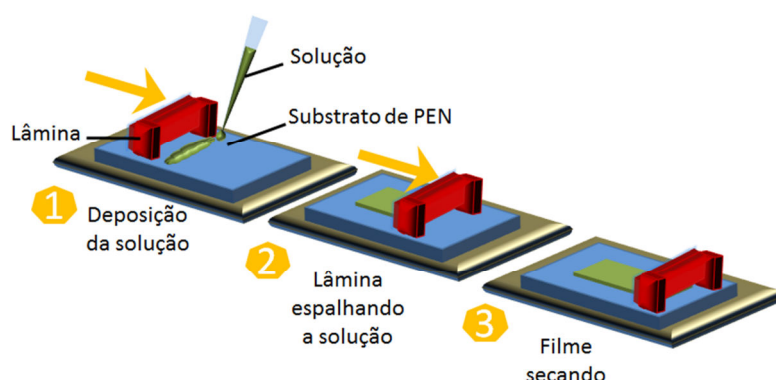
#### 4.5 Dispositivos fotovoltaicos flexíveis baseados em nanopartículas

Nesta secção, serão apresentados os resultados de dispositivos fotovoltaicos em substratos flexíveis sem ITO nos quais a camada fotossensível é composta pelas nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA dispersas em meio aquoso. A técnica de deposição utilizada nestes dispositivos é chamada de *doctor blade* e será descrita a seguir.

##### Deposição de filmes por *doctor blade*

A deposição por *doctor blade* é uma técnica de impressão compatível com substratos flexíveis e consiste em espalhar a solução que deseja ser impressa sobre o substrato fazendo uso de uma lâmina metálica, conforme ilustra a **Figura 4.11**. A técnica de deposição por centrifugação é amplamente usada para produção de filmes finos em pequenas áreas e normalmente, ocorre grande perda de material. Em comparação com a centrifugação, a técnica *doctor blade* apresenta a vantagem de ter

sido desenvolvida originalmente para produção de filmes em larga escala e com menos desperdício de material. Vários trabalhos reportados na literatura demonstram resultados promissores de dispositivos fotovoltaicos baseados em blendas de polímeros e fulerenos depositados por *doctor blade* [13]-[16].

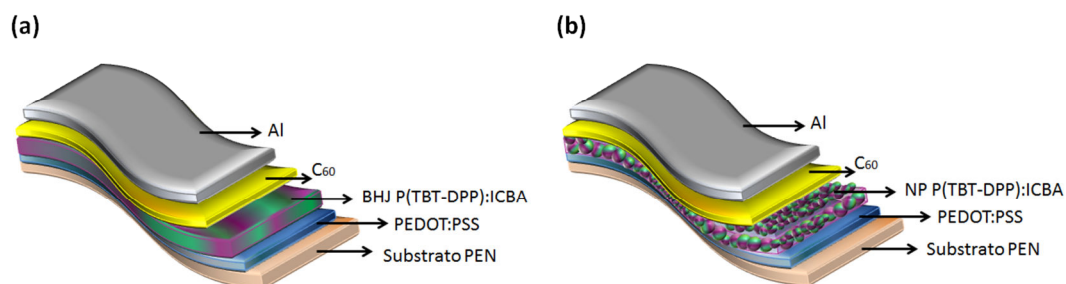


**Figura 4.11** - Representação esquemática da técnica *doctor blade*: (1) a solução é despejada sobre o substrato, (2) a lâmina é deslocada para espalhar a solução sobre o substrato. Após a deposição, (3) ocorre a evaporação do solvente.

Nestes dispositivos, o substrato de ITO foi substituído por uma camada de PEDOT:PSS de alta condutividade e depositado por *doctor blade* sobre substratos flexíveis de poli(etileno naftaleno) (PEN) resultando em filmes com espessura média de 300 nm. As amostras de PEDOT:PSS/PEN foram aquecidas em uma placa de aquecimento a 120 °C durante 25 minutos para evaporação do solvente. Em seguida, as dispersões aquosas de nanopartículas foram depositadas sobre os substratos de PEN/PEDOT:PSS por *doctor blade* e logo após a deposição, foram aquecidas numa placa de aquecimento a 150 °C durante 20 minutos. Os dispositivos foram finalizados com a evaporação das camadas de C<sub>60</sub> e de Al, com espessuras de 40 e 100 nm, respectivamente.

Para fins de comparação de desempenho, filmes da blenda convencional (BHJ) de P(TBT-DPP):ICBA em solução de clorofórmio com concentração de 40 mg/mL foram depositados nas mesmas condições que os filmes de nanopartículas e testados como camada fotossensível em dispositivos fabricados com os mesmos parâmetros. As **Figura 4.12 (a) e (b)** ilustram as estruturas dos dispositivos da blenda convencional

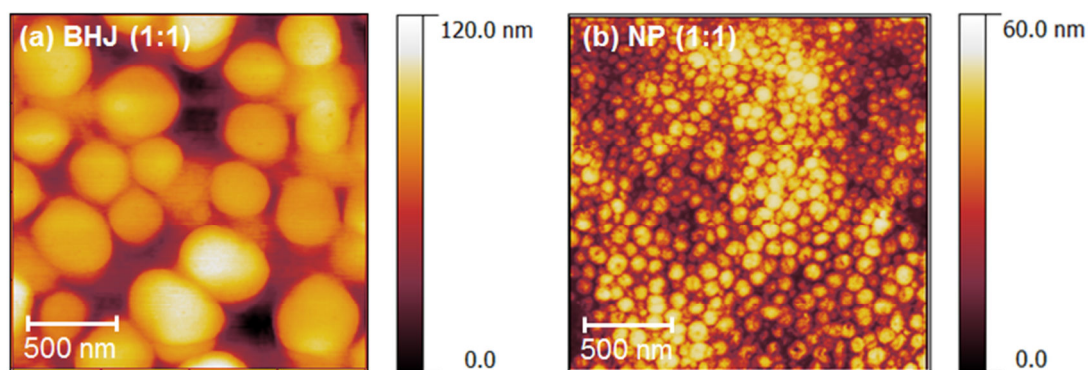
(BHJ) e das nanopartículas, respectivamente. Tanto os filmes de blenda convencional (BHJ), quanto os filmes de nanopartículas foram testados como camada fotossensível de dispositivos fotovoltaicos em três diferentes proporções em massa da blenda P(TBT-DPP):ICBA iguais a 1:1, 3:7 e 1:3.



**Figura 4.12** - Estruturas dos dispositivos: (a) blenda convencional de PEN/PEDOT:PSS/BHJ\_P(TBT-DPP):ICBA/C<sub>60</sub>/Al e (b) nanopartículas PEN/PEDOT:PSS/NP\_P(TBT-DPP):ICBA/C<sub>60</sub>/Al.

Conforme discutido no capítulo 3, a segregação de fase dos materiais que compõem a blenda é um fator determinante no desempenho dos dispositivos. Em filmes de blendas convencionais (BHJ), a segregação de fase dos materiais depende das propriedades de superfície do substrato, do solvente utilizado, da taxa de evaporação do mesmo e de tratamentos térmicos [17]-[19]. As nanopartículas preparadas pela técnica de miniemulsão mantêm a segregação de fase em cada partícula individual obtida na síntese independentemente do tempo de evaporação do solvente ou do método de deposição. A **Figura 4.13** apresenta a morfologia adquirida por Microscopia de Força Atômica em contraste de altura do filme da blenda convencional (BHJ) de P(TBT-DPP):ICBA (**Figura 4.13 (a)**) e do filme de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA (**Figura 4.13 (b)**) depositados sobre substratos de PEN/PEDOT:PSS. Ambos os filmes foram preparados com proporção em massa da blenda igual a 1:1, sendo que as nanopartículas foram sintetizadas de acordo com os parâmetros relatados na linha 2 da **Tabela 4.3** que resultaram em tamanho médio de 80 nm.





**Figura 4.13** - Morfologia em contraste de altura das superfícies de filmes depositados sobre substratos de PEN/PEDOT:PSS por blade coating : (a) blenda convencional (BHJ) de P(TBT-DPP):ICBA (1:1) e de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA (1:1). A área de varredura é de 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ .

O filme da blenda convencional depositado a partir da solução de clorofórmio apresenta domínios com tamanhos de 100 até 500 nm. Essa segregação de fase nestas dimensões não favorece a dissociação de éxcitons. No caso do filme de nanopartículas, os tamanhos dos domínios variam de 80 a 100 nm. A nano-estruturação dos materiais em escala menor resulta em dispositivos com maior densidade de corrente e eficiência de conversão de potência superior.

No caso dos filmes preparados com proporções de blenda de P(TBT-DPP):ICBA iguais a 3:7 e 1:3, os filmes de blenda convencional apresentaram morfologias semelhantes à **Figura 4.13 (a)** e os filmes de nanopartículas apresentaram morfologias semelhantes à **Figura 4.13 (b)**.

As curvas características ( $J$ - $V$ ) sob iluminação de 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  para os dispositivos de blenda convencional (BHJ) e de nanopartículas nas proporções de blenda de P(TBT-DPP):ICBA iguais a 1:1, 3:7 e 1:3 são apresentadas na **Figura 4.14** e os parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir dessas curvas estão organizados na **Tabela 4.4**.

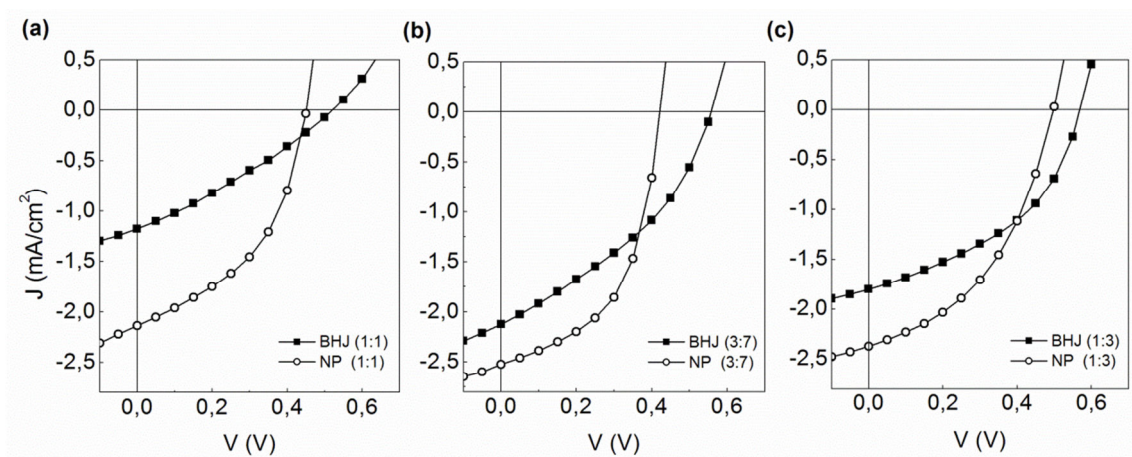
Para todas as proporções da blenda P(TBT-DPP):ICBA, os dispositivos baseados nas nanopartículas demonstraram desempenho fotovoltaico superior quando comparados aos dispositivos baseados na blenda convencional (BHJ). Conforme a morfologia indicada na **Figura 4.13**, a técnica da miniemulsão é um método eficiente para o controle da estruturação dos materiais em menor escala, resultando em



correntes de curto circuito ( $J_{sc}$ ) mais altas para os dispositivos de nanopartículas nas três proporções de blenda testadas. No caso das blends com proporções iguais a 1:1 e 3:7, o fator de preenchimento (FF) aumenta de 30% a 45% e de 37% a 52%, respectivamente. A melhoria nos valores de  $J_{sc}$  e FF são consistentes com o decréscimo da resistência em série ( $R_s$ ) para os dispositivos de nanopartículas. Observa-se também que os valores de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) são inferiores para todos os dispositivos de nanopartículas quando comparados aos dispositivos de blenda convencional.

O dispositivo mais eficiente foi obtido para a blenda de nanopartículas na proporção 3:7, apresentando tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de 0,42 V, densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) de 2,53 mA/cm<sup>2</sup>, fator de preenchimento (FF) igual a 52 % e eficiência de conversão de potência igual a 0,56%.

Com o objetivo de entender melhor os comportamentos elétrico e fotovoltaico descritos acima, as curvas características ( $J$ - $V$ ) na ausência de luz desses dispositivos foram analisadas fazendo uso do modelo fenomenológico proposto por Koehler *et al.* [20] e serão apresentadas na próxima seção deste capítulo.



**Figura 4.14** - Curvas características ( $J$ - $V$ ) sob iluminação AM 1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup> para dispositivos baseados nas blends de P(TBT-DPP):ICBA nas proporções: (a) 1:1, (b) 3:7 e (c) 1:3 para filmes de blenda convencional (BHJ) e de nanopartículas (NP).

**Tabela 4.4** - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos na estrutura PEN/PEDOT:PSS/\_ P(TBT-DPP):ICBA/C<sub>60</sub>/Al para a blenda convencional (BHJ) e para nanopartículas (NP) nas proporções de P(TBT-DPP):ICBA iguais a 1:1, 3:7 e 1:3.

Proporção em massa	Espessura (nm)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	η (%)
BHJ (1:1)	140 ± 10	1,17	0,52	30	285	636	0,18
NP (1:1)	130 ± 10	2,14	0,45	45	47	555	0,44
BHJ (3:7)	120 ± 8	2,12	0,55	37	83	485	0,44
NP (3:7)	110 ± 15	2,53	0,42	52	31	684	0,56
BHJ (1:3)	150 ± 5	1,80	0,57	44	71	784	0,44
NP (1:3)	140 ± 12	2,37	0,49	44	64	694	0,52

#### 4.6 Modelo teórico para curvas características *J-V* na ausência de luz

Os resultados que serão apresentados nesta secção foram desenvolvidos em colaboração com o professor Marlus Koehler, do departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

Conforme demonstrado na **Tabela 4.3**, as nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA foram sintetizadas em três diferentes proporções de blenda e que o diâmetro médio aumenta com o acréscimo da quantidade de ICBA. A seguir serão apresentados alguns parâmetros referentes ao polímero P(TBT-DPP) e a molécula do ICBA que serão fundamentais para interpretar a caracterização elétrica dos dispositivos apresentados na secção 4.5.

Como o peso molecular ( $M_n$ ) do P(TBT-DPP) é 27 kDa [12], ao somar a massa de cada átomo que compõe um mero da molécula, é possível obter o peso molecular por mero ( $m$ ) do P(TBT-DPP), que é aproximadamente 1,12kDa. Dividindo  $M_n$  por  $m$ , é possível estimar a quantidade média de meros existentes numa cadeia ( $n_w$ ). No caso do polímero P(TBT-DPP),  $n_w$  é aproximadamente 24. O peso molecular do ICBA é 952,96 Da [21]. A partir desses dados é possível calcular a razão de moléculas de ICBA

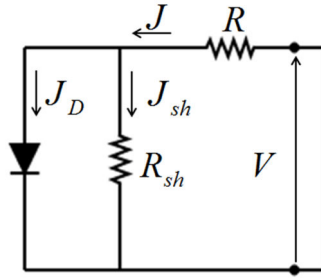
por mero do polímero ( $n$ ) para cada proporção de blenda utilizada na síntese das nanopartículas. A densidade média de moléculas de ICBA por mero do polímero dentro da nanopartícula ( $\rho$ ) é dada por  $\rho = n/V$ , onde  $V$  é o volume médio da nanopartícula assumindo uma estrutura esférica com o diâmetro obtido pelas medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico. Os valores de  $n$  e de  $\rho$ , assim como os valores de diâmetro médio para cada proporção de blenda estão organizados na **Tabela 4.5**.

**Tabela 4.5** - Composição e propriedades das nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA.

Proporção em massa	Diâmetro médio (nm)	$n$	$\rho$ (nm) <sup>-3</sup>
(1:1)	80	1,18	$4,42 \times 10^{-6}$
(3:7)	85	2,75	$8,55 \times 10^{-6}$
(1:3)	110	3,54	$5,08 \times 10^{-6}$

Os dados da **Tabela 4.5** indicam que apesar da quantidade em massa de ICBA ser maior para a blenda de nanopartículas com proporção polímero:fúlereno igual a 1:3, como o diâmetro médio para essa proporção é maior,  $\rho$  é maior para a proporção igual a 3:7.

Na referência [20], um modelo fenomenológico foi proposto para descrever as curvas características  $J-V$  medidas na ausência de luz de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em estrutura bicamada com o fúlereno C<sub>60</sub>. O modelo assume que essas curvas podem ser obtidas fazendo uso de um circuito equivalente composto por uma resistência em série ( $R$ ) não linear limitada por carga espacial (SCL) que depende de  $J$ . Essa resistência está conectada a um diodo (D), que por sua vez, está conectado em paralelo a uma resistência  $R_{sh}$ , conforme está representado na **Figura 4.15**.



**Figura 4.15** - Circuito equivalente para o dispositivo em bicamada do tipo polímero/C<sub>60</sub>, onde  $J$  é a corrente do sistema,  $J_D$  é a corrente do diodo,  $J_{sh}$  é a corrente de *shunt*,  $R_{sh}$  é a resistência de *shunt* e  $R$  é a resistência em série. Figura adaptada da ref. [16].

A corrente do sistema é dada por  $J = J_{sh} + J_D$  onde  $J_{sh}$  é a corrente de *shunt* e  $J_D$  é a corrente do diodo e são dadas pelas seguintes expressões:  $J_{sh} = (V - V_{sc}) / (R_{sh} A)$  e  $J_D = J_0 (\exp[q(V - V_{sc}) / (kT)] - 1)$ , onde  $A$  é a área ativa do dispositivo,  $J_0$  é a corrente de saturação do diodo e  $V_{sc}$  é a queda de potencial em  $R$ . Portanto, a corrente do sistema pode ser expressa por:

$$J = J_{sh} + J_0 (\exp[q(V - V_{sc}) / (kT)] - 1). \quad (4.1)$$

As características J-V no escuro deste sistema podem ser obtidas a partir da solução da eq. (4.1), sendo que  $J_0$  e  $R_{sh}$  são parâmetros de ajuste.

O ajuste desse modelo SCL-D às curvas experimentais fornece a mobilidade efetiva ( $\mu_{eff}$ ) dos portadores de cargas.  $\mu_{eff}$  também é um parâmetro de ajuste que determina a corrente limitada por carga espacial (SCL) para altos valores de tensão aplicada.  $R_{sh}$  é responsável pelo comportamento ôhmico em baixos valores de tensão aplicada e  $J_0$  é dado pelo aumento abrupto da corrente entre os regimes ôhmico e SCL.  $J_0$  e  $\mu_{eff}$  dependem da morfologia intrínseca do filme e podem ser diretamente relacionados à resposta fotovoltaica do dispositivo. Por exemplo, valores baixos de  $J_0$  estão associados a valores mais altos de  $V_{oc}$  [20],[22]. A corrente de diodo pode ser escrita como [22],[23].

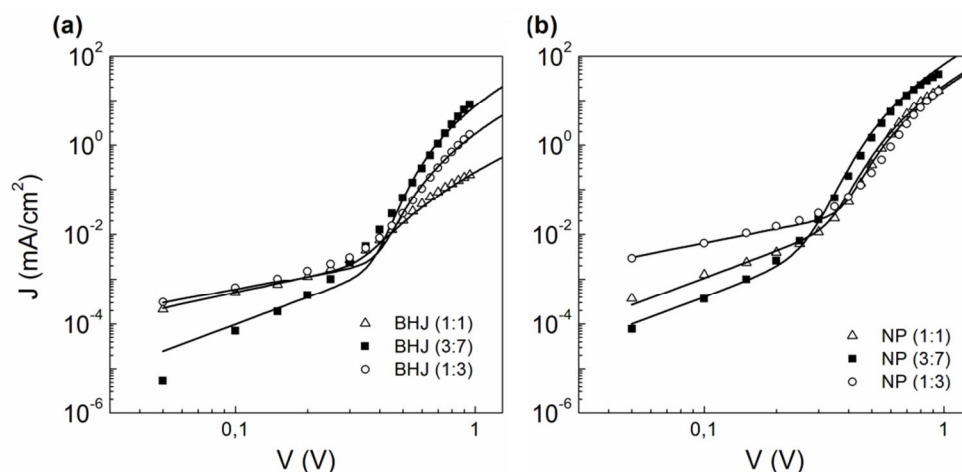
$$J_0 = J_{mat} \exp(-E_{DA} / 2kT), \quad (4.2)$$

onde  $E_{DA}$  é a energia de banda proibida efetiva na interface doador/aceitador e  $J_{mat}$  é o fator que determina a taxa de recombinação de portadores, mas que não depende da barreira de energia na heterojunção [23].  $J_{mat}$  quantifica diferentes propriedades dos materiais, como a sobreposição inter-molecular das moléculas do doador e do aceitador e a área efetiva da interface doador/aceitador. A mobilidade efetiva ( $\mu_{eff}$ ) também é afetada pela morfologia do filme no nível molecular. Grandes domínios do material doador (aceitador) geram altas barreiras para o transporte de buracos (elétrons) em direção aos eletrodos coletores. Esse efeito aumenta a chance de recombinação bimolecular após a dissociação dos éxcitons. Uma taxa de recombinação bimolecular mais alta diminui o valor de  $\mu_{eff}$ , resultando em correntes de curto circuito ( $J_{sc}$ ) mais baixas.

O modelo SCL-D foi aplicado para ajustar as curvas  $J$ - $V$  na ausência de luz, no intervalo de 0 a 1 V, tanto dos dispositivos de nanopartículas (NP) quanto dos dispositivos de blenda convencional (BHJ) de P(TBT-DPP):ICBA para as três proporções de blenda (**Figura 4.16**). Na referência [20], um comportamento ôhmico foi observado apenas para valores baixos de tensão aplicada. No entanto, no caso dos dispositivos de NP e BHJ, algumas curvas apresentaram  $J \propto V^2$  mesmo para baixos valores de tensão. Então para ajustar essas curvas, o modelo da referência [20] foi modificado considerando uma resistência  $R_{sh}$  limitada por carga espacial que também depende de  $J$ . A partir da Lei de Mott-Gurney, essa resistência é dada por

$$R_{sh} = 8L^3 / 9\epsilon\mu_{eff}^{low} A(V - V_{sc}), \quad (4.3)$$

onde  $L$  é a espessura do filme e  $\mu_{eff}^{low}$  é um parâmetro de ajuste que representa a mobilidade efetiva para baixos valores de  $V$ .



**Figura 4.16** - Curvas ( $J$ - $V$ ) em escala log-log medidas na ausência de luz para dispositivos baseados nas blendas de P(TBT-DPP):ICBA nas proporções 1:1, 3:7 e 1:3 para filmes de: (a) blenda convencional (BHJ) e (b) nanopartículas (NP). As linhas sólidas foram obtidas do ajuste às curvas experimentais usando o modelo proposto na referência [20].

Como pode ser visto na **Figura 4.16**, o modelo ajustou-se muito bem aos dados experimentais. A **Tabela 4.6** apresenta os valores de  $\mu_{eff}$ ,  $J_0$  e  $R_{sh}$  obtidos a partir desse ajuste.

**Tabela 4.6** - Parâmetros obtidos a partir do ajuste às curvas experimentais  $J$ - $V$  da Figura 4.16.  $V_{oc}^{calc}$  é a tensão de circuito aberto calculada a partir de resultados obtidos pelo modelo e  $V_{oc}^{exp}$  é a tensão de circuito aberto experimental da Tabela 4.4.

Proporção em massa	$J_0$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$\mu_{eff}$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$R_{sh}$ (Ω.cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}^{calc}$ (V)	$V_{oc}^{exp}$ (V)
BHJ (1:1)	$3 \times 10^{-8}$	$6,5 \times 10^{-14}$	$1,43 \times 10^5$	0,45	0,52
NP (1:1)	$4 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{-12}$	$7,90 \times 10^5$	0,47	0,45
BHJ (3:7)	$1 \times 10^{-9}$	$5,0 \times 10^{-12}$	$5,66 \times 10^5$	0,56	0,55
NP (3:7)	$2 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-11}$	$3,34 \times 10^5$	0,42	0,42
BHJ (1:3)	$1 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-12}$	$1,66 \times 10^5$	0,55	0,57
NP (1:3)	$2 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-12}$	$1,43 \times 10^4$	0,48	0,49

O ajuste do modelo às curvas da **Figura 4.16 (b)** indicam que os maiores valores de  $\mu_{eff}$  e  $J_0$  foram obtidos para as nanopartículas com maior valor de  $\rho$  (3:7). No caso dos dispositivos BHJ, não se observa nenhuma tendência dos valores de  $\mu_{eff}$  e  $J_0$  em relação ao acréscimo de ICBA na blenda. Os domínios de tamanho maior de material doador (aceitador) produzem maior flutuação no número local de moléculas de ICBA comparadas com os valores médios das NP. Essas flutuações encobrem a dependência de  $\mu_{eff}$  e  $J_0$  em relação a  $\rho$ , que só é aparente nos dispositivos de NP devido a mistura dos materiais P(TBT-DPP) e ICBA em uma escala menor.

Os valores na **Tabela 4.6** mostram que os dispositivos de NP sempre fornecem maiores valores de  $\mu_{eff}$  e  $J_0$  em comparação aos respectivos dispositivos BHJ na mesma proporção de blenda. Na referência [4], foram desenvolvidos dispositivos semelhantes de nanopartículas do tipo polímero:fulereno e foi demonstrado que os filmes de blendas em NP apresentam maior ordenamento entre cadeias quando comparados aos filmes de BHJ. Esse maior ordenamento tende a aumentar a mobilidade efetiva nos dispositivos de NP. A segregação de fase granular “grossa” nos filmes de BHJ resulta em grandes domínios com alta concentração de P(TBT-DPP). Nessa estrutura, o elétron no agregado de ICBA é cercado por uma camada espessa do polímero, prejudicando o transporte de cargas. Da mesma maneira, se os grandes domínios tiverem alta concentração de ICBA, o buraco no agregado de polímero será cercado por uma camada espessa de ICBA que também prejudicará o transporte de cargas. Assim, os domínios em escala menor nos filmes de NP contribuem para aumentar  $\mu_{eff}$ .

Como o contato entre os materiais aceitador e doador nas nanopartículas é mais próximo, há um aumento no  $J_{mat}$  da eq. (4.2) que resulta em maiores valores de  $J_0$ . Para o caso dos filmes de BHJ, o menor controle sobre a morfologia em escala nanométrica pode resultar em menor área efetiva de contato entre doador e aceitador, reduzindo o  $J_{mat}$ . Consequentemente, os dispositivos de NP apresentam maiores valores de corrente de diodo ( $J_0$ ) em comparação com os dispositivos de BHJ na mesma proporção de blenda. De acordo com a **Tabela 4.6**,  $J_0$  é máximo para o dispositivo de NP com proporção de blenda igual a 3:7. Para essa proporção, a densidade de moléculas de ICBA por mero do polímero ( $\rho$ ) é mais alta e pode

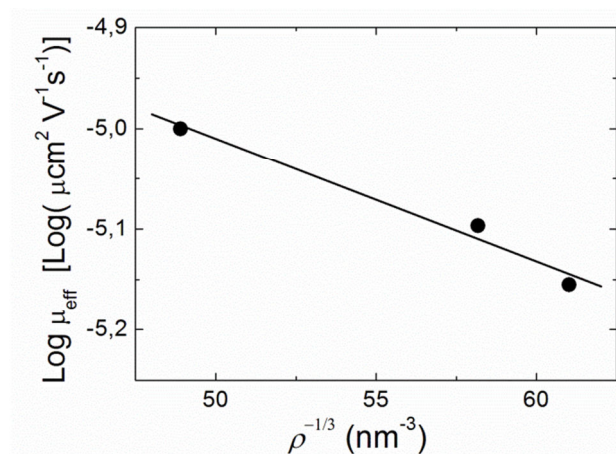
aumentar o acoplamento eletrônico entre os materiais doador e aceitador, aumentando assim a área efetiva de contato da heterojunção. Consequentemente, o dispositivo de NP (3:7) apresentou o menor valor de  $V_{oc}$  em comparação a todos os outros dispositivos da **Tabela 4.4**. Fazendo uso da seguinte relação:

$$V_{oc}^{calc} = (kT/e) \ln(J_{sc}/J_0), \quad (4.4)$$

onde  $J_{sc}$  é a corrente de curto circuito medida (**Tabela 4.4**),  $J_0$  é a corrente de diodo (**Tabela 4.6**),  $T$  é a temperatura ambiente e  $e$  é a carga elementar, é possível calcular os valores de  $V_{oc}$  a partir das curvas medidas na ausência de luz. E de fato, os valores de tensão de circuito aberto calculados ( $V_{oc}^{calc}$ ) são muito próximos dos valores medidos ( $V_{oc}^{exp}$ ). Esses resultados reforçam a solidez do modelo e dos ajustes apresentados na **Figura 4.16**.

Uma estrutura do tipo núcleo-casca contendo um núcleo rico em material aceitador cercado por uma casca rica em polímero foi observada em filmes de nanopartículas do tipo polímero:fulereno [4],[5]. Como nestas estruturas o material aceitador está disperso dentro de uma matriz polimérica, o transporte seria limitado essencialmente por *hopping* de elétrons entre aceptadores através das finas camadas de polímero que cobrem as moléculas adjacentes de ICBA. Assumindo que o polímero age como uma barreira de potencial para o elétron, o transporte de elétrons entre estados eletrônicos adjacentes localizados no material aceitador, em temperatura constante, dependeria apenas da parte de tunelamento da taxa de *hopping*. Portanto, pode-se assumir que  $\ln \mu_{eff} \propto -d$ , onde  $d$  é a distância média entre moléculas vizinhas de ICBA na nanopartícula [24]. Devido a considerações espaciais, pode-se escrever  $d \propto \rho^{-1/3}$  e isso sugere que a relação  $\ln \mu_{eff} \propto -\rho^{-1/3}$  é válida para os dispositivos de nanopartículas. Com o objetivo de testar essa relação, a **Figura 4.17** apresenta o logaritmo das mobilidades efetivas da **Tabela 4.6** e seus respectivos valores de  $\rho$  retirados da **Tabela 4.5**.





**Figura 4.17** - Logaritmo da mobilidade efetiva como função de  $\rho^{-1/3}$ . A linha sólida é o ajuste linear aos dados.

Como pode ser observado, ocorre o comportamento linear previsto pela relação  $\ln \mu_{\text{eff}} \propto -\rho^{-1/3}$ . Este resultado indica que o transporte nos filmes de nanopartículas é limitado pelo *hopping* de elétrons entre aceitadores através de barreiras formadas pelas camadas de polímero que envolvem o ICBA.

Conforme discutido na secção 4.3, o espectro de absorção dos filmes de P(TBT-DPP):ICBA, tanto para o caso de BHJ como para o caso de NP, apresentaram um ombro adicional em  $\lambda = 820 \text{ nm}$  em relação ao filme de P(TBT-DPP) puro (fig.4.10). Esse ombro é mais intenso para o filme de NP. A natureza desta banda de absorção permanece elusiva. Porém, este efeito pode ser o resultado do empacotamento mais denso entre as cadeias de P(TBT-DPP) devido a formação das nanopartículas. Esta explicação está de acordo com as propriedades de transporte discutidas anteriormente, pois um maior acoplamento entre cadeias tende a aumentar a mobilidade efetiva. Além disso, essa banda de absorção pode contribuir no aumento de absorção de luz de dispositivos fotovoltaicos baseados em nanopartículas devido a maior sobreposição com o espectro solar.

Portanto, as razões pelas quais o dispositivo de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA na proporção de blenda igual a 3:7 apresentou maior valor de eficiência de conversão de potência são claras. O aumento na mobilidade efetiva resultou no decréscimo considerável da resistência em série para este dispositivo. Além disso, a maior concentração da heterojunção dos materiais doador e aceitador (maior  $\rho$ )

aumenta a densidade de éxcitons foto-excitados com a iluminação, a qual resulta em valores mais altos de  $J_{sc}$ . Esses dois efeitos compensam o baixo valor de  $V_{oc}$ .

## Conclusões

Nanopartículas baseadas na mistura de polímero-polímero e polímero-fulereno foram sintetizadas em meio aquoso e aplicadas como camada fotossensível em dispositivos fotovoltaicos. Além de reduzir significativamente o uso de solventes tóxicos e inflamáveis, as nanopartículas dispersas em água permitem o controle da segregação de fase dos materiais em escala nanométrica.

Na seção 4.3 foram apresentados os resultados referentes a caracterização de filmes de nanopartículas sintetizadas com a combinação dos polímeros PFB:F8BT e F8T2:CNPPV, depositados sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS por centrifugação. A caracterização morfológica dos filmes demonstraram que para se obter dispositivos com resposta fotovoltaica, os filmes devem apresentar uma distribuição homogênea de nanopartículas. No caso dos filmes de nanopartículas de F8T2:CNPPV, foi possível obter uma distribuição mais homogênea de nanopartículas quando comparada à morfologia dos filmes de PFB:F8BT. Apesar de exibirem bom valor de  $V_{oc}$ , os dispositivos de nanopartículas de F8T2:CNPPV apresentaram baixo valor de FF, provavelmente devido aos aglomerados de surfactante presentes na superfície do filme.

A morfologia do filme de nanopartículas do tipo polímero-fulereno (P(TBT-DPP):ICBA), depositados por centrifugação, apresentou distribuição de nanopartículas mais homogêneas quando em comparação aos filmes de F8T2:CNPPV. Esse resultado pode estar relacionado ao tamanho médio das nanopartículas, que no caso da mistura P(TBT-DPP):ICBA é igual a 76 nm e para a blenda de F8T2:CNPPV, 97 nm.

Em relação aos dispositivos flexíveis em substratos de PEN/PEDOT:PSS, todos os dispositivos de nanopartículas de P(TBT-DPP):ICBA demonstraram melhor desempenho fotovoltaico quando comparados aos dispositivos de blenda convencional depositados nas mesmas condições. Os dispositivos de nanopartículas exibiram menores valores de resistência em série que corroboram com os valores

superiores de corrente de curto circuito e de fator de preenchimento. A proporção de P(TBT-DPP):ICBA mais eficiente foi a de 3:7, resultando em eficiência de conversão de potência igual a 0,56 %. Esse resultado pôde ser melhor explicado com a descrição das curvas características *J-V* na ausência de luz pelo modelo SCL-D. Os ajustes dessas curvas forneceram parâmetros importantes na análise do desempenho do dispositivo sob iluminação: a mobilidade efetiva e a corrente de saturação de diodo. O aumento desses dois parâmetros corroboram com o decréscimo na tensão de circuito aberto e com o aumento na eficiência. Além disso, a dependência da mobilidade efetiva em relação a densidade de moléculas de ICBA por mero do polímero na nanopartícula indica que o transporte neste dispositivo é limitado por *hopping* entre aceitadores de elétrons através de barreiras formadas pelas camadas poliméricas que cobrem as moléculas adjacentes de ICBA.

## Referências

- [1] K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. Güntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher, T. Kietzke, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 651.
- [2] T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Güntner, U. Scherf, *Nature Materials*, 2003, 2, 408.
- [3] B. Vaughan, A. Stapleton, B. Xue, E. Sesa, X. Zhou, G. Bryant, W. Belcher, P. Dastoor, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101, 053901.
- [4] S. Ulum, N. Holmes, D. Darwis, K. Burke, A.L.D. Kilcoyne, X. Zhou, W. Belcher, P. Dastoor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2013, 110, 43.
- [5] S. Ulum, N. Homes, M. Barr, A. L. D. Kilcoyne, B. B. Gong, X. Zhou, W. Belcher, P. Dastoor, *Nano Energy*, 2013, 2, 897.
- [6] T. T. Larsen-Olsen, B. Andreasen, T. R. Andersen, A. P.L. Böttiger, E. Bundgaard, K. Norrman, J. W. Andreasen, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, 97, 22.
- [7] T. R. Andersen, T. T. Larsen-Olsen, B. Andreasen, A. P. L. Böttiger, J. E. Carle, M. Helgesen, E. Bundgaard, K. Norrman, J. W. Andreasen, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *ACSNano*, 2011, 5, 4188.
- [8] Thomas Kietzke, dissertation: *Solar cells based on novel nanostructured blends of semiconducting polymers*, Institut für Physik, Universität Potsdam, 2005.

- [9] P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*, 2ª edição, Krieger Publications, 1977.
- [10] L. Goris, A. Poruba, L. Hod'áková, M. Vaněček, K. Haenen, M. Nesládek, P. Wagner, D. Vanderzande, L. De Schepper, J. V. Manca, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 052113.
- [11] D. Juhué, J. Lang, Y. Wang, O. M. Leung, M. C. Goh, M. A. Winnik, *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, 1995, 33, 1123.
- [12] A. Pierre, S. Lu, I. A. Howard, A. Facchetti, A. C. Arias, *J. Appl. Phys.*, 2013, 113, 154506.
- [13] P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 1669.
- [14] R. Mens, P. Adriaensesn, L. Lutsen, A. Swinnen, S. Bertho, B. Ruttens, J. D'Haen, J. Manca, T. Cleij, D. Vanderzande, J. Gelan, *J. Pol. Sci. A Pol. Chem.*, 2008, 46, 138.
- [15] A. Schneider, N. Traut, M. Hamburger, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, 2014, 126, 149.
- [16] D. Kaduwal, H. F. Schleiermacher, J. S. Gericke, T. Kroyer, B. Zimmermann, U. Würfel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, 2014, 124, 92.
- [17] A. C. Arias, J.D. MacKenzie, R. Stevenson, J. J.M. Halls, M. Inbasekaran, E.P. Woo, D. Richards, R.H. Friend, *Macromolecules*, 2001, 34, 6005.
- [18] C. M. Ramsdale, J. A. Barker, A. C. Arias, J.D. MacKenzie, R.H. Friend, N.C. Greenham, *J. Appl. Phys.*, 2002, 92, 4266.
- [19] R. Stevenson, A. C. Arias, C. Ramsdale, J. D. MacKenzie, D. Richards, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79, 2178.
- [20] M. Koehler, N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, D. Z. Grodniski, L. S. Roman, M. G. E. da Luz, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103, 033304.
- [21]  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/753955?lang=pt&region=BR>
- [22] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca, *Nature Mater.*, 2009, 8, 904.
- [23] M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 9281
- [24] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 1960, 120, 745.

## Capítulo 5 – Considerações finais e trabalhos futuros

Nesta tese, vários materiais foram testados como camada fotossensível de dispositivos fotovoltaicos em duas estruturas baseadas na mistura de um material doador e um material aceitador de elétrons, conhecidas como heterojunção em bicamada e heterojunção de volume.

No capítulo 2, foram apresentados dispositivos baseados na heterojunção em bicamada de quatro polímeros baseados em unidades de fluoreno e tiofeno. Os efeitos de diferentes espessuras e de tratamentos térmicos da camada fotossensível no desempenho dos dispositivos foram investigados e correlacionados com propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas dos materiais poliméricos. Os resultados de eficiência de conversão de potência obtidos para os dispositivos otimizados de F8T2 e de LaPPS 43 confirmaram o seu potencial para conversão de energia solar em eletricidade. Uma grande vantagem da estrutura em bicamada é que trata-se de uma arquitetura de dispositivo apropriada para a investigação de propriedades optoeletrônicas de novos materiais, pois tais propriedades podem ser estudadas em camadas separadas uma vez que a interface D/A nestes dispositivos é bem definida.

Além disso, heterojunção em bicamada oferece ainda a possibilidade de controlar a distribuição do campo elétrico-ótico dentro do dispositivo a partir das espessuras das camadas dos materiais empregados. Por essa razão, sugere-se como linha de pesquisa para trabalhos futuros o estudo de filmes finos poliméricos a partir da técnica de elipsometria. A obtenção de importantes parâmetros ópticos tais como índice de refração e constante dielétrica dos filmes poliméricos permitirá a otimização das espessuras para o melhor aproveitamento de luz e maior dissociação de éxcitons.

No capítulo 3, foram apresentados dispositivos em heterojunção de volume, nos quais a dissociação de éxcitons é mais eficiente, pois as interfaces D/A estão distribuídas em todo o volume da camada fotossensível. Uma das principais vantagens dessa abordagem é a fácil processabilidade: tanto o material doador quanto o aceitador de elétrons encontram-se numa mesma solução que pode ser compatível com outros métodos de deposição, como por exemplo, métodos de impressão. No entanto, a desvantagem da heterojunção em volume é a complexidade do controle da

morfologia. Conforme foi discutido nesta tese, muitos parâmetros influenciam a formação de filmes. Para este tipo de dispositivo, também se sugere a aplicação de técnicas de elipsometria espectroscópica para análise estrutural e composicional ao longo da espessura dos filmes. Dessa maneira, será possível investigar os processos de formação de segregação de fase vertical das blendas de polímeros e fulerenos.

Finalmente, no capítulo 4 foi apresentada uma maneira de nanoestruturação de polímeros e fulerenos que permite melhor controle da segregação de fase em escala nanométrica. Essa técnica é compatível com vários métodos de deposição e ainda oferece a vantagem de fazer uso de um solvente inofensivo ao meio ambiente. Além disso, a segregação de fase obtida na etapa da síntese das nanopartículas é mantida independentemente do processo de evaporação do solvente ou do método de deposição. Porém, vários progressos devem ser alcançados nesse tipo de dispositivo, uma vez que as eficiências de conversão de potência ainda são baixas. Portanto, para essa linha de pesquisa sugere-se a síntese de nanopartículas com novas combinações de materiais e a investigação de como os materiais doador e aceitador estão estruturados dentro das nanopartículas. Essa informação é essencial para melhor compreensão dos mecanismos de geração e transporte de cargas nesse tipo de dispositivo. O estudo da morfologia em cada nanopartícula pode ser realizado a partir da técnica de microscopia de varredura e transmissão por raio-X (STXM – *Scanning Transmission X-ray Microscopy*). Também sugere-se o estudo dos processos de fotoluminescência de filmes compostos pelas nanopartículas de polímero-polímero e polímero-fulereno.

## Apêndice A – Lista de publicações

O desenvolvimento desta tese deu origem aos seguintes artigos científicos:

- 1) N. A. D. Yamamoto, L. F. Lima, R. E. Perdomo, R. Valaski, V. L. Calil, A. G. Macedo, M. Cremona, L. S. Roman, *Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells*, Chemical Physics Letters, 2013, 572, 73.
- 2) C. F. N. Marchiori, N. A. D. Yamamoto, I. R. Grova, A. G. Macedo, M. Paulus, C. Sternemann, S. Huotari, L. Akcelrud, L. S. Roman, M. Koehler, *Performance of fluorene and terthiophene copolymer in bilayer photovoltaic devices: The role of the polymer conformations*, Organic Electronics, 2012, 13, 2716.
- 3) N. A. D. Yamamoto, D. C. Silva, I. R. Grova, A. G. Macedo, C. F. N. Marchiori, M. Koehler, L. Akcelrud, L. S. Roman, *Effect of the Temperature of Annealing on the Performance of Fluorene and Bithiophene Copolymer in Bilayer Solar Cells*. MRS Proceedings, 2012, 1390, h13.
- 4) N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, L. S. Roman, *Thickness effect on F8T2/C<sub>60</sub> bilayer photovoltaic devices*, Journal of Nanotechnology, 2012, 1.

Os seguintes artigos foram publicados durante a formação acadêmica, mas não são discutidos nesta tese:

- 5) Y. G. Basabe, C. F. N. Marchiori, B. G. A. L. Borges, N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, M. Koehler, L. S. Roman, M. L. M. Rocco, *Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: experimental and theoretical approaches*, Journal of Applied Physics, 2014, 115, 134901.

- 6) M. Koehler, N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, D. Z. Grodniski, L. S. Roman, M. G. E. Da Luz, *The current-voltage characteristics of polymer/C60 diodes in the dark: a direct way to assess photovoltaic devices efficiency parameters*, Applied Physics Letters, 2013, 103, 033304.
- 7) A. G. Macedo, D. C. Silva, N. A. D. Yamamoto, L. Micaroni, R. M. Q. Mello, L. S. Roman, *Bilayer and bulk heterojunction solar cells with functional poly(2,2'-bithiophene) films electrochemically deposited from aqueous emulsion*, Synthetic Metals, 2013, 170, 63.
- 8) N. A. D. Yamamoto, L. L. Lavery, B. F. Nowacki, I. R. Grova, G. L. Whiting, B. Krusor, E. R. de Azevedo, L. Akcelrud, A. C. Arias, L. S. Roman, *Synthesis and Solar Cell Application of New Alternating Donor – Acceptor Copolymers Based on Variable Units of Fluorene, Thiophene and Phenylene*, Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116, 18641.
- 9) R. Valaski, N. A. D. Yamamoto, C. D. Canestraro, L. Micaroni, R. M. Q. Mello, W. Q. Quirino, C. Legani, C. A. Achete, L. S. Roman, M. Cremona, *Polythiophene thin films electrochemically deposited on sol-gel based TiO<sub>2</sub> for photovoltaic applications*, Thin Solid Films, 2010, 519, 1511.



---